

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

B810B703-205-8000
1110-0318P
Mitsumoto et al.
March 26, 2004
3 of 3

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 9月30日

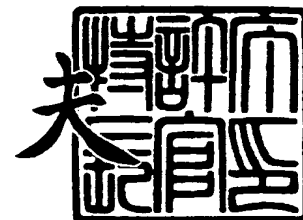
出願番号
Application Number: 特願2003-341197
[ST. 10/C]: [JP2003-341197]

出願人
Applicant(s): 富士写真フイルム株式会社

2004年 1月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3000638

【書類名】 特許願
【整理番号】 P046137
【提出日】 平成15年 9月30日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 B41C 1/055 501
G03F 7/00 503
【発明者】
【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会
社内
【氏名】 光本 知由
【特許出願人】
【識別番号】 000005201
【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社
【代理人】
【識別番号】 100105647
【弁理士】
【氏名又は名称】 小栗 昌平
【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
【識別番号】 100105474
【弁理士】
【氏名又は名称】 本多 弘徳
【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
【識別番号】 100108589
【弁理士】
【氏名又は名称】 市川 利光
【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
【識別番号】 100115107
【弁理士】
【氏名又は名称】 高松 猛
【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
【識別番号】 100090343
【弁理士】
【氏名又は名称】 栗宇 百合子
【電話番号】 03-5561-3990
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 092740
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0003489

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

支持体上に、(A) 酸化電位が 0.45 V (vs. SCE) 以下である赤外線吸収剤と、(B) ラジカル発生剤と、(C) ラジカル重合性化合物とを含有し、印刷インキ、湿し水またはこれらの両方により除去可能な画像記録層を有する平版印刷版原版。

【請求項 2】

該赤外線吸収剤、該ラジカル発生剤、及び該ラジカル重合性化合物のうち全て又は一部がマイクロカプセル化されていることを特徴とする請求項 1 に記載の平版印刷版原版。

【請求項 3】

支持体上に、重合性基を分子中に有する化合物を含有する下塗り層および、(A) 酸化電位が 0.45 V (vs. SCE) 以下である赤外線吸収剤と、(B) ラジカル発生剤と、(C) ラジカル重合性化合物とを含み印刷インキ、湿し水またはこれらの両方により除去可能な画像記録層を、この順に有する平版印刷原版。

【請求項 4】

前記重合性基を分子中に有する化合物がさらに分子中にエチレンオキシド基を含有することを特徴とする請求項 3 に記載の平版印刷版原版。

【請求項 5】

支持体上に、(A) 酸化電位が 0.45 V (vs. SCE) 以下である赤外線吸収剤と、(B) ラジカル発生剤と、(C) ラジカル重合性化合物とを含み赤外線の照射により記録可能な画像記録層を有する平版印刷版原版を、印刷機に装着し、赤外線レーザーで画像様に露光した後、又は、赤外線レーザーで画像様に露光した後、印刷機に装着し、該平版印刷版原版に、印刷インキと湿し水とを供給して、該画像記録層の赤外線未露光部分を除去し、印刷する平版印刷方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】平版印刷版原版および平版印刷方法

【技術分野】

【0001】

本発明は平版印刷版原版およびそれを用いた平版印刷方法に関するものである。詳細には、コンピュータ等のデジタル信号に基づいて赤外線レーザを走査することにより直接製版できる、いわゆるダイレクト製版可能な平版印刷版原版およびそれを、現像処理工程を経ることなく、印刷機上で直接現像可能な平版印刷方法に関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、平版印刷版は、印刷過程でインキを受容する親油性の画像部と湿し水を受容する親水性の非画像部とからなる。

ここで平版印刷とは、水と油性インキが互いに反発する性質を利用して、親油性の画像部をインキ受容部、親水性の非画像部を湿し水受容部（インキ非受容部）として、版表面にインキの付着性の差異を生じせしめ、画像部のみにインキを着肉させた後、紙等の被印刷体にインキを転写して印刷する方法であり、従来は、親水性支持体上に親油性の感光性樹脂層を設けたPS版が広く用いられている。その製版方法として、通常は、平版印刷版原版を、リスフィルムなどの原画を通して露光を行った後、画像部には感光層を残存させ、非画像部をアルカリ現像液や有機溶剤によって溶解除去することでアルミニウム基板表面を露出させる方法が適用されており、この方法により所望の印刷版を得ている。

【0003】

しかしながら、従来のPS版に於ける製版工程においては、露光の後、非画像部を感光層に応じた現像液などによって溶解除去する工程が必要であり、このような付加的な湿式の処理を不要化又は簡易化することが現在課題となっている。特に近年は、地球環境への配慮から湿式処理に伴って排出される廃液の処分が産業界全体の大きな関心事となっているので、この面での改善の要請は一層強くなっている。

【0004】

このような要望に応じた簡易な製版方法の一つとして、印刷版用原版の非画像部の除去を通常の印刷工程の中で行えるような感光層を用い、露光後、印刷機上で非画像部を除去し、最終的な印刷版を得る方法が提案されている。このような方法による平版印刷版の製版方式は機上現像方式と呼ばれる。

具体的方法としては、例えば、湿し水やインキ溶剤、もしくは湿し水とインキの乳化物のいずれかに可溶、もしくは分散可能な感光層を適用する方法、印刷機中のローラー類やブランケット胴との接触による力学的除去を行う方法、湿し水やインキ溶剤の浸透によって感光層の凝集力や支持体との接着力を弱めた後、ローラー類やブランケット胴との接触による力学的除去を行う方法等が挙げられる。しかしながら、従来の紫外線や可視光を利用した画像記録方式の機上現像法は、露光後も、感光層が定着されないため、例えば、印刷機に装着するまでの間に、原版を完全に遮光状態又は恒温条件で保存する、といった手間のかかる方法をとる必要があった。

【0005】

一方、近年のこの分野のもう一つの動向としては、画像情報をコンピュータを用いて電子的に処理、蓄積、出力する、デジタル化技術が広く普及してきており、このような、デジタル化技術に対応した新しい画像出力方式が種々実用されるようになってきている。これに伴い、レーザ光のような高収束性の輻射線にデジタル化された画像情報を担持してこの光で原版を走査露光し、リスフィルムを介することなく、直接印刷版を製造するコンピュータ・トゥ・プレート（CTP）技術が注目されている。それに伴ってこの目的に適応した印刷版用原版を得ることが重要な技術課題となっている。

したがって、製版作業の簡素化、乾式化、無処理化は、上記した環境面と、デジタル化への適合化の両面から、従来にも増して、強く望まれるようになってきている。

【0006】

また、デジタル化技術に組み込みやすい走査露光による印刷版の製造方法として、最近、半導体レーザー、YAGレーザー等の固体レーザーで高出力のものが安価に入手できるようになってきたことから、特に、これらのレーザーを画像記録手段として用いる製版方法が有望視されるようになってきている。

従来方式の製版方法では、感光性原版に低～中照度の像様露光を与えて光化学反応による原版面の像様の物性変化によって画像記録を行っているが、高出力レーザーを用いた高パワー密度の露光を用いる方法では、露光領域に極短時間に大量の光エネルギーを集中照射して、光エネルギーを効率的に熱エネルギーに変換し、その熱により化学変化、相変化、形態や構造の変化などの熱変化を起こさせ、その変化を画像記録に利用している。つまり、画像情報はレーザー光などの光エネルギーによって入力されるが、画像記録は光エネルギーに加えて熱エネルギーによる反応も加味された状態で記録される。通常、このような高パワー密度露光による発熱を利用した記録方式をヒートモード記録と呼び、光エネルギーを熱エネルギーに変えることを光熱変換と呼んでいる。

【0007】

ヒートモード記録手段を用いる製版方法の大きな長所は、室内照明のような通常の照度レベルの光では感光せず、また高照度露光によって記録された画像は定着が必須ではないことにある。つまり、画像記録にヒートモード感材を利用すると、露光前には、室内光に対して安全であり、露光後にも画像の定着は必須ではない。従って、例えば、ヒートモード露光により不溶化若しくは可溶化する感光層を用い、露光した感光層を像様にして印刷版とする製版工程を機上現像方式で行えば、非画像部の除去は、画像露光後ある時間、たとえ室内の環境光に暴露されても、画像が影響を受けないような印刷システムが可能となる。従ってヒートモード記録を利用すれば、機上現像方式に望ましい平版印刷版原版を得ることも可能となると期待される。

【0008】

一方、近年におけるレーザーの発展は目ざましく、特に波長760nmから1200nmの赤外線を放射する固体レーザー及び半導体レーザーは、高出力かつ小型のものが容易に入手できるようになっており、コンピュータ等のデジタルデータから直接製版する際の記録光源として、これらのレーザーは非常に有用である。しかし、実用上有用な多くの感光性記録材料は、感光波長が760nm以下の可視光域であるため、これらの赤外線レーザーでは画像記録できない。このため、赤外線レーザーで記録可能な材料が望まれている。

【0009】

これに関して、例えば、特許文献1（特許第2938397号明細書）には、親水性バインダーポリマー中に熱可塑性疎水性重合体の微粒子を分散させた感光層を親水性支持体上に設けた平版印刷版原版が開示されている。この特許文献には、該平版印刷版原版を赤外線レーザー露光して熱可塑性疎水性重合体の微粒子を熱により合体させて画像形成した後、印刷機シリンダー上に版を取り付け、湿し水及び／またはインキにより機上現像が可能である旨が記載されている。しかしながら、このように微粒子の単なる熱融着による合体で画像を形成する方法は、良好な機上現像性を示すものの、画像強度が極めて弱く、耐刷性が不十分であるという問題があった。

【0010】

また、特許文献2（特開2002-287334号公報）には、赤外線吸収剤とラジカル重合開始剤と重合性化合物とを含有した感光層を支持体上に設けた平版印刷版原版が開示されている。このように重合架橋反応を用いる方式は、画像部の化学結合密度が高いため画像強度が比較的良好であるという特徴を有するが、実用的な観点から見ると、耐刷性（画像強度）、重合効率（感度）ともに未だ不十分であり、実用化には至っていないのが現状である。

【特許文献1】特許第2938397号明細書

【特許文献2】特開2002-287334号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

従って、本発明の目的は、コンピューター等のデジタルデータから直接、赤外線を放射するレーザを用いて実用的なエネルギー量で画像記録が可能である平版印刷版原版、および、該平版印刷版原版を、湿式アルカリ現像処理を行なうことなく、良好な印刷物が多数枚得られる耐刷性に優れた平版印刷版原版の印刷方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者は、平版印刷版原版におけるネガ型画像記録材料の構成成分に着目し、鋭意検討の結果、特定の酸化電位値を有する赤外線吸収剤を含有する画像記録層を用いることにより、上記目的が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0013】

即ち、本発明は下記のとおりである。

(1) 支持体上に、(A) 酸化電位が0.45V (vs. SCE) 以下である赤外線吸収剤と、(B) ラジカル発生剤と、(C) ラジカル重合性化合物とを含有し、印刷インキ、湿し水またはこれらの両方により除去可能な画像記録層を有する平版印刷版原版。

(2) 該赤外線吸収剤、該ラジカル発生剤、及び該ラジカル重合性化合物のうち全て又は一部がマイクロカプセル化されていることを特徴とする前記(1)に記載の平版印刷版原版。

(3) 支持体上に、重合性基を分子中に有する化合物を含有する下塗り層および、(A) 酸化電位が0.45V (vs. SCE) 以下である赤外線吸収剤と、(B) ラジカル発生剤と、(C) ラジカル重合性化合物とを含み印刷インキ、湿し水またはこれらの両方により除去可能な画像記録層を、この順に有する平版印刷版原版。

(4) 前記重合性基を分子中に有する化合物がさらに分子中にエチレンオキシド基を含有することを特徴とする前記(3)に記載の平版印刷版原版。

(5) 支持体上に、(A) 酸化電位が0.45V (vs. SCE) 以下である赤外線吸収剤と、(B) ラジカル発生剤と、(C) ラジカル重合性化合物とを含み赤外線の照射により記録可能な画像記録層を有する平版印刷版原版を、印刷機に装着し、赤外線レーザーで画像様に露光した後、又は、赤外線レーザーで画像様に露光した後、印刷機に装着し、該平版印刷版原版に、印刷インキと湿し水とを供給して、該画像記録層の赤外線未露光部分を除去し、印刷する平版印刷方法。

【0014】

本発明の作用は明確ではないが、酸化電位の低い赤外線吸収剤を用いることで、ラジカル発生剤の分解が促進され、ラジカル重合性化合物の重合が速やかに進行して強固な記録層が形成され、耐刷性が向上するものと考えられる。これは、酸化電位の低い赤外線吸収剤のドナー性が良好なため、光熱変換による通常の開始剤の分解に加え、ラジカル開始剤の分解機構に関与すると考えられる赤外線吸収剤とラジカル開始剤とからなる中間体が赤外線吸収剤のドナー性の向上により、形成しやすくなったためと推定される。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、耐刷性が極めて優れた平版印刷版原版を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

〔A〕赤外線吸収剤

本発明では、赤外線吸収剤として酸化電位が0.45V (vs. SCE) 以下であるものを使用する。赤外線吸収剤の酸化電位としては、0.40V (vs. SCE) 以下であることが好ましく、0.35V (vs. SCE) 以下であることがさらに好ましい。

好適に用いられる赤外線吸収剤の酸化電位に特定の下限はないが、(B) ラジカル発生剤と組み合わせて用いる場合の安定性の観点から、0.10V (vs. SCE) 以上であることが好ましく、0.15V (vs. SCE) であることがより好ましい。

【0017】

このような赤外線吸収剤としては、酸化電位を小さくするために、赤外線吸収剤の発色団に電子供与性置換基を有するものが好ましい。好ましい電子供与性置換基としてはハメットの σ_{para} 値が -0.10 以下の置換基が挙げられる。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基 (σ_{para} 値が $-0.12 \sim -0.20$ 程度)、水酸基 (σ_{para} 値 -0.37)、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基 (σ_{para} 値が $-0.24 \sim -0.45$ 程度)、フェノキシ基、トルイルオキシ基等のアリールオキシ基 (σ_{para} 値が -0.32 程度)、アミノ基、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ブチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基等の(置換)アミノ基 (σ_{para} 値が $-0.50 \sim -0.35$) 等が挙げられ、電子供与性の大きなアルコキシ基、(置換)アミノ基等が特に好ましい。

【0018】

また、発色団の共役系を拡張し酸化電位を小さくする観点から、ヘテロ原子で連結された芳香族基を有する置換基も好ましい置換基として挙げられる。芳香族基を連結するヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子、リン原子、硫黄原子、セレン原子等が挙げられ、特に好ましいヘテロ原子としては硫黄原子が挙げられる。

【0019】

連結される芳香族基としてはフェニル基、ナフチル基、アントラニル基等の炭化水素芳香族基やフリル基、チエニル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、インドリル基、ベンゾチアゾリル基等の複素環基が挙げられ、複素環基が特に好ましい。これら芳香族基上には置換基を有しても良く、好ましい置換基としては前述のハメットの σ_{para} 値が -0.10 以下の置換基が挙げられる。

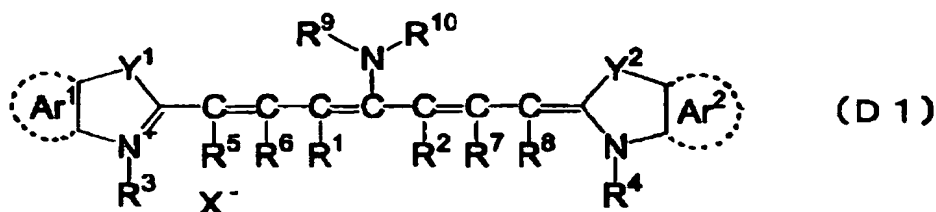
【0020】

赤外線吸収剤の発色団としては、吸収波長適性、溶解性、安定性、電位特性等の観点から、シアニン色素、(チオ)ピリリウム色素等のポリメチン色素が好ましいが、なかでもシアニン色素が好ましく、吸収波長適性、電位適性の観点から、インドレニン骨格、ベンゾインドレニン骨格、ベンゾチアゾール骨格、ベンズオキサゾール骨格、ベンズセレナゾール骨格を有するヘプタメチンシアニン色素が特に好ましい。また、これらポリメチン色素は、一般に発色団が正電荷を有するカチオン色素であるが、酸化電位を小さくする観点から、発色団内に負電荷も有するベタイン型の色素が好ましく、ベタイン型の例としては、ポリメオン鎖上に(チオ)バルビツル酸基が置換されたものや、ポリメチン鎖内にスクアリリウム骨格やクロコニウム骨格が組み込まれたものが挙げられる。

上記のような発色団を有する色素のうち、好ましいものとして下記一般式(D1)～一般式(D5)で示されるものが挙げられる。

【0021】

【化1】



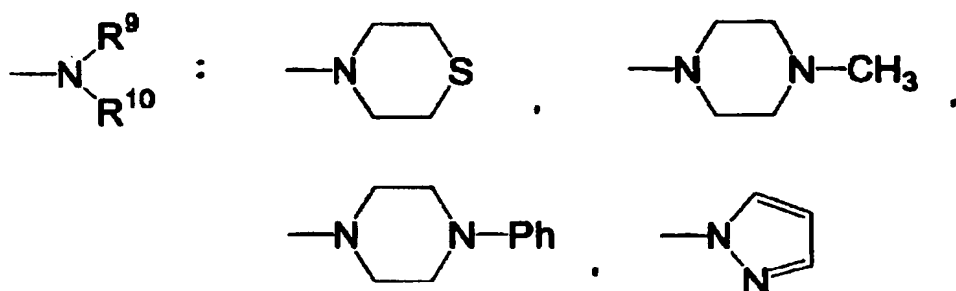
【0022】

前記式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に、水素原子または炭素原子数 $1 \sim 12$ の炭化水素基を示し、 R^1 と R^2 とは互いに結合し環構造を形成していても良く、形成する環としては5員環または6員環が好ましい。 Ar^1 、 Ar^2 は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い芳香族炭化水素基を示す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環およびナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、

炭素原子数 12 個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基が挙げられる。 Y^1 および Y^2 は、それぞれ同じでも異なっても良く、硫黄原子または炭素原子数 12 個以下のジアルキルメチレン基を示す。 R^3 および R^4 は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い炭素原子数 20 個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、カルボキシル基、スルホ基が挙げられる。 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は、それぞれ同じでも異なっても良く、水素原子または炭素原子数 12 個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。 R^9 および R^{10} は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い炭素原子数 6 ~ 10 の芳香族炭化水素基、炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基、水素原子または R^9 と R^{10} とが互いに結合し下記構造の環を形成しても良い。

【0023】

【化2】



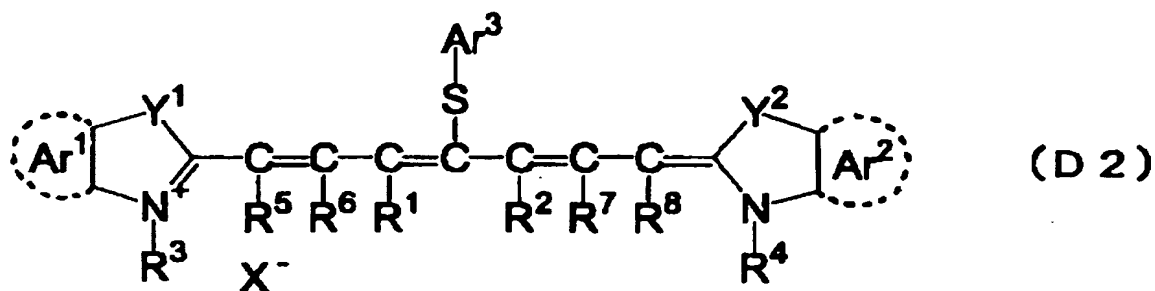
【0024】

なかでも、フェニル基等の芳香族炭化水素基が好ましい。

X^- は、対アニオンを示す。ただし、 $R^1 \sim R^8$ のいずれかにスルホ基が置換されている場合は、 X^- は必要ない。好ましい X^- は、記録層塗布液の保存安定性から、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびアリールスルホン酸イオンである。

【0025】

【化3】



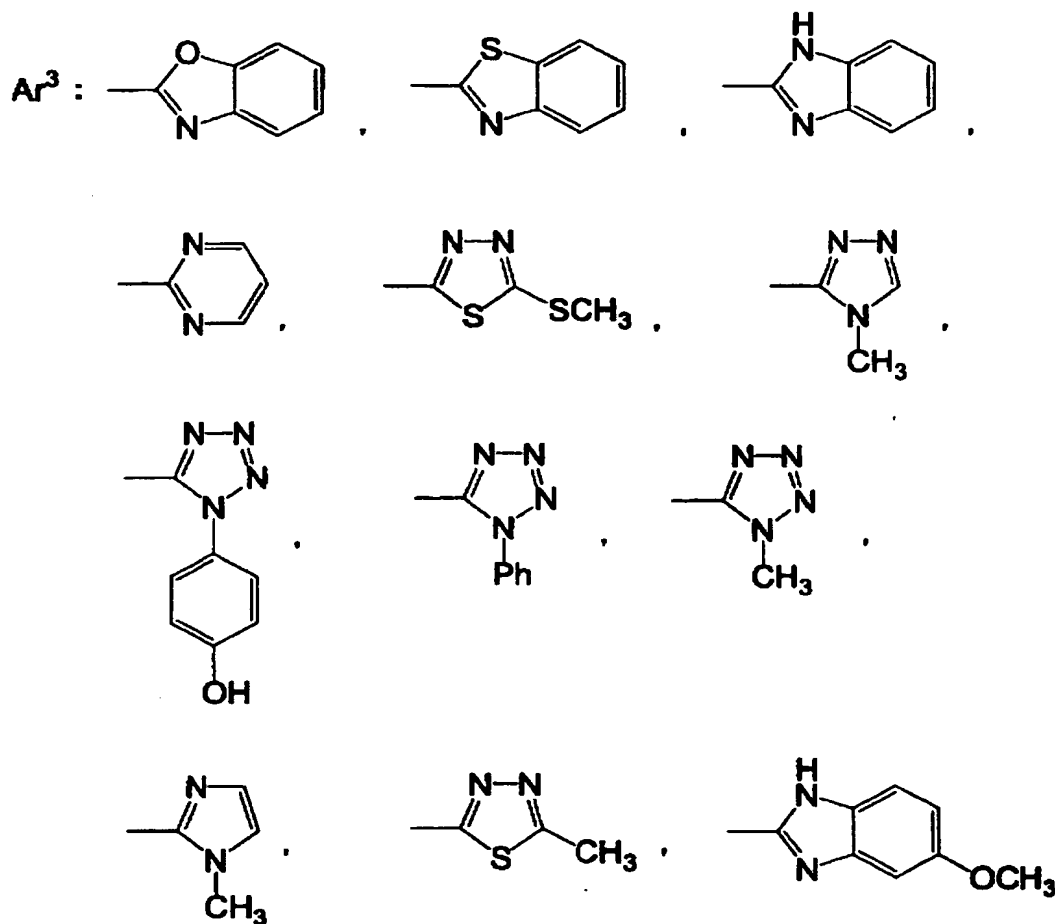
【0026】

式中、 $R^1 \sim R^8$ 、 Ar^1 、 Ar^2 、 Y^1 、 Y^2 および X^- は、それぞれ前記一般式 (D1) におけるのと同義である。 Ar^3 は窒素原子、酸素原子および硫黄原子のうち少なくとも 1 つを含有する単環または多環の複素球基を示し、チアゾール系、ベンゾチアゾール系、ナフトチアゾール系、チアナフテノ-7', 6', 4, 5-チアゾール系、オキサゾール系、ベンゾオキサゾール系、ナフトオキサゾール系、セレナゾール系、ベンゾセレナゾール系、ナフトセレナゾール系、チアゾリン系、2-キノリン系、4-キノリン系、1-イソキノリン系、3-イソキノリン系、ベンゾイミダゾール系、3, 3-ジアルキルベンゾ

インドレニン系、2-ピリジン系、4-ピリジン系、3,3-ジアルキルベンゾ[e]インドール系、テトラゾール系、トリアゾール系、ピリミジン系、およびチアジアゾール系よりなる群から選択される複素環基が好ましく、特に好ましい複素環基としては下記構造のものが挙げられる。

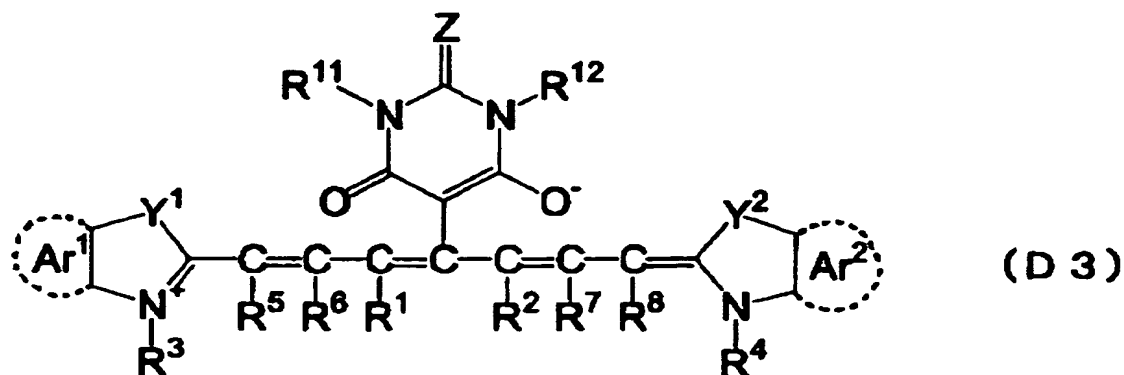
【0027】

【化4】



【0028】

【化5】

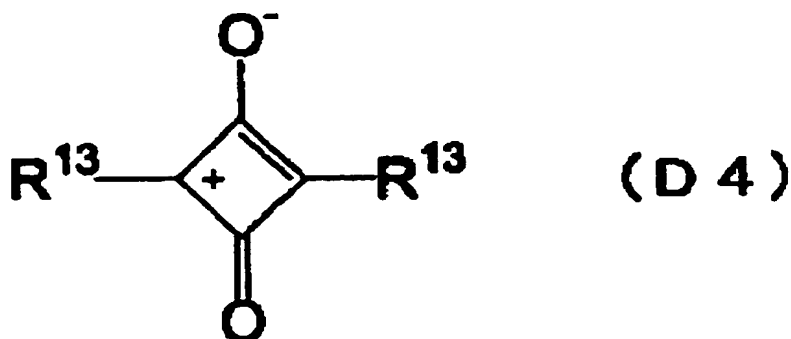


【0029】

式中、 $R^1 \sim R^8$ 、 Ar^1 、 Ar^2 、 Y^1 および Y^2 は、それぞれ前記一般式 (D1) におけるのと同義である。 R^{11} および R^{12} は、それぞれ同じでも異なっても良く、水素原子、アリル基、シクロヘキシル基または炭素原子数 1～8 のアルキル基を示す。 Z は酸素原子または硫黄原子を示す。

【0030】

【化6】

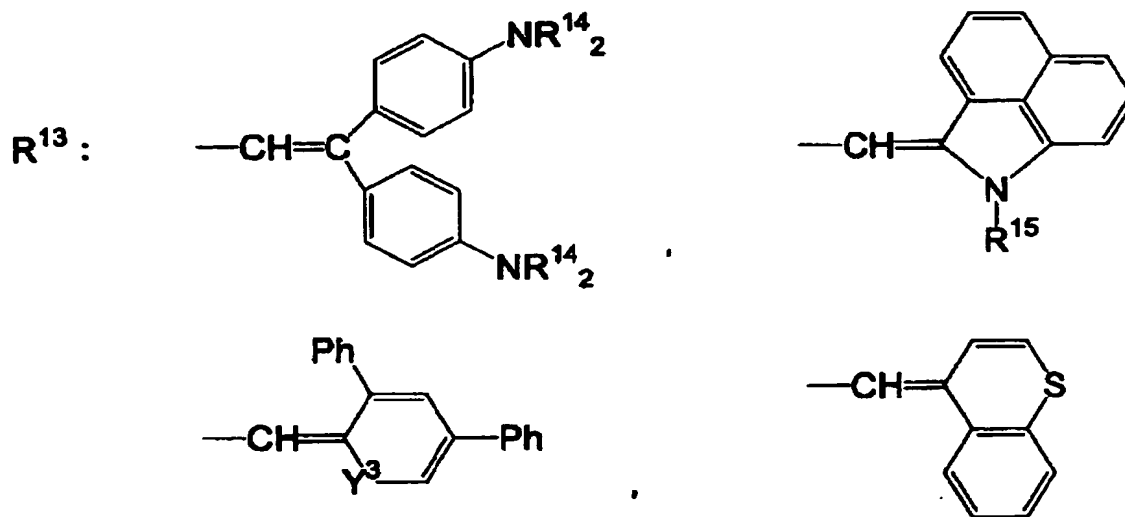


【0031】

式中、 R^{13} は下記構造の置換基を示す。ただし、 R^{14} および R^{15} は炭素原子数 1～8 のアルキル基を示し、 Y^3 は酸素原子または硫黄原子を示す。

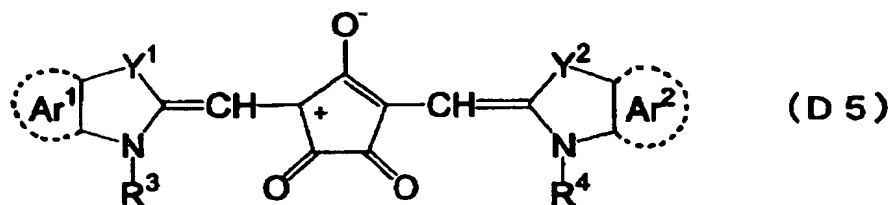
【0032】

【化7】



【0033】

【化 8】



【0034】

式中、 R^3 、 R^4 、 Ar^1 、 Ar^2 、 Y^1 および Y^2 は、それぞれ前記一般式(D1)におけるのと同義である。

上記のような発色団を有する色素のうち、一般式(D1)～一般式(D3)で示されるものがより好ましく、一般式(D1)で示されるものが特に好ましい。

【0035】

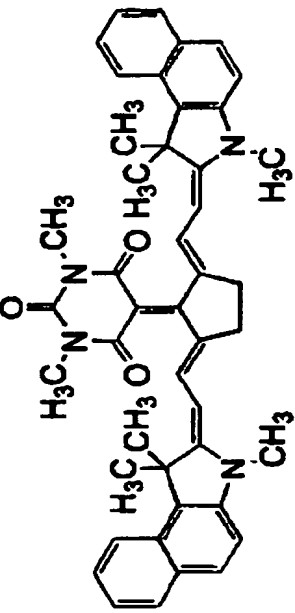
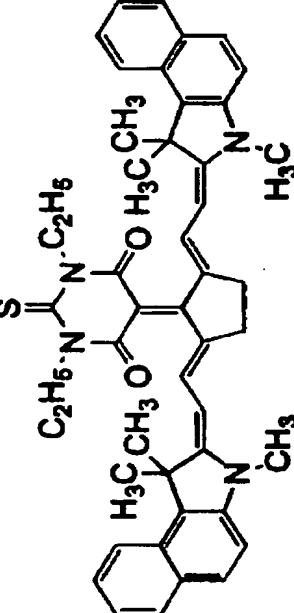
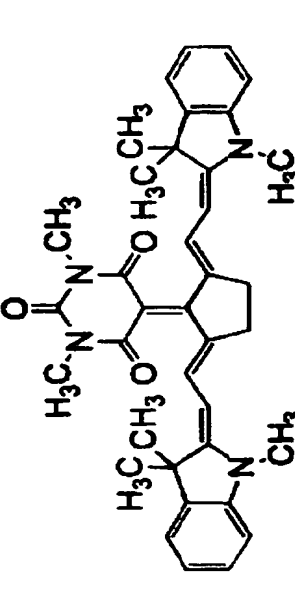
本発明における赤外線吸収剤の酸化電位とは、アセトニトリル、メタノールなどの極性溶媒中で、指示電極として水素電極、ガラス電極、キンヒドロソル電極等を用い、比較電極として飽和甘コウ電極、銀-塩化銀電極などを用いたポテンシオメトリーによるものを測定した値を、標準カロメル電極に対する値に換算したものを指す。

【0036】

本発明において、好適に用いることのできる酸化電位0.45V (vs. SCE)以下の赤外線吸収剤の具体例([IR-1]～[IR-12])を、その酸化電位とともに以下に挙げるが、本発明はこれらに制限されるものではない。なお、以下の赤外線吸収剤の酸化電位測定条件は、極性溶媒(0.1 Mの $Et_4NClO_4/MeCN$)中で、指示電極としてPt製回転ディスク電極、比較電極として対Ag/AgCl(銀-塩化銀)電極を用いて測定した値を、比較電極としての標準カロメル電極に対する値に換算したものを記載する。

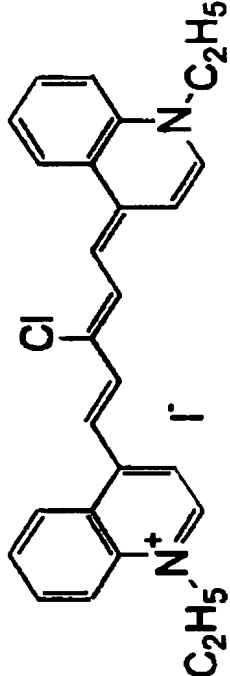
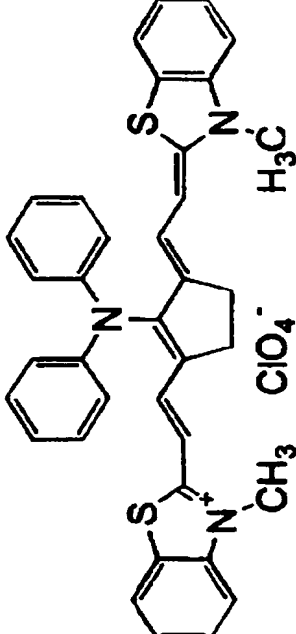
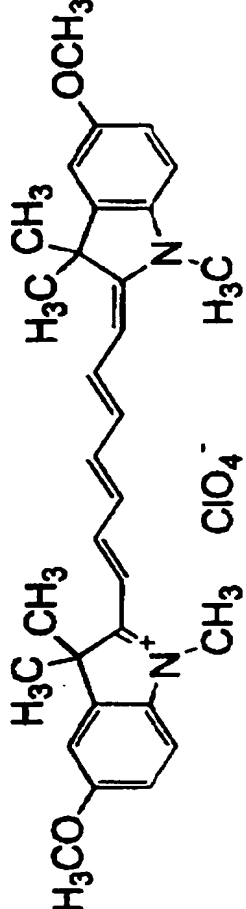
【0037】

【化9】

赤外線 吸収剤	構造	酸化電位 (V vs. SCE)
IR-1		0.20
IR-2		0.22
IR-3		0.24

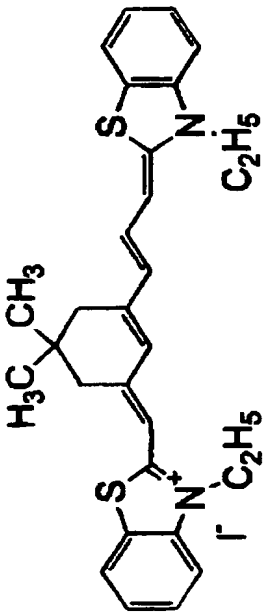
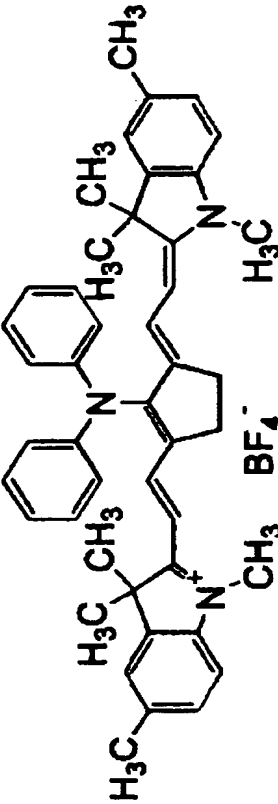
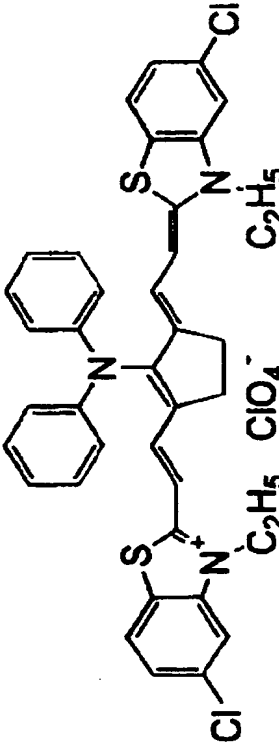
【0038】

【化10】

赤外線 吸収剤	構造	酸化電位 (V vs. SCE)
IR-4		0.27
IR-5		0.27
IR-6		0.30

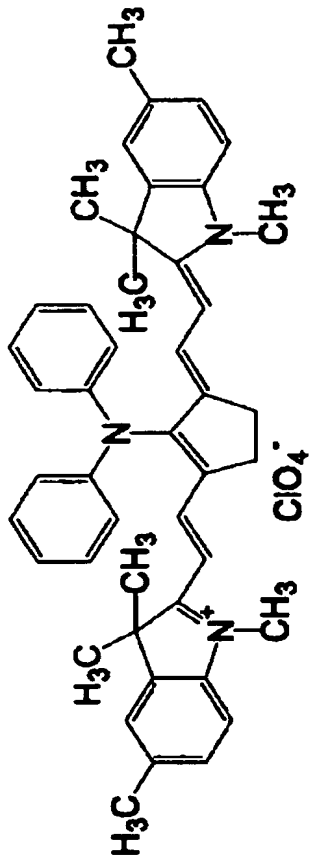
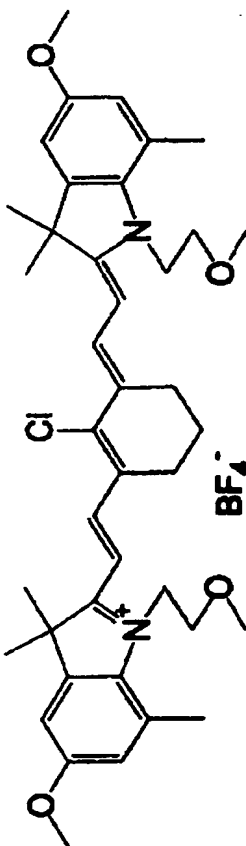
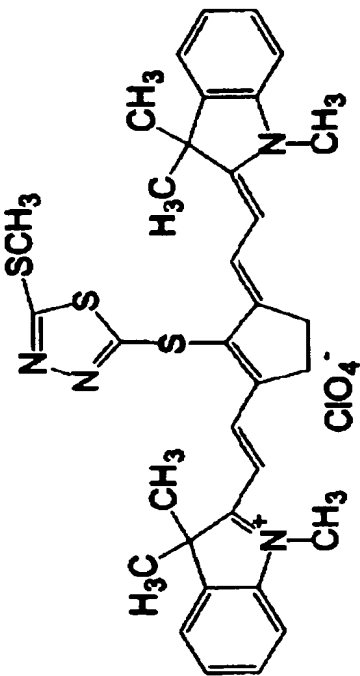
【0039】

【化 11】

赤外線 吸収剤	構造	酸化電位 (V vs. SCE)
IR-7		0.30
IR-8		0.35
IR-9		0.35

【0040】

【化12】

赤外線 吸収剤	構造	酸化電位 (Vvs. SCE)
IR-10		0.35
IR-11		0.40
IR-12		0.44

【0041】

上記の如く酸化電位が低い赤外線吸収剤を用いると、酸化電位が高い赤外線吸収剤を用いた場合に比べ、記録層の硬化性が飛躍的に向上する。その原因は明確ではないが、この酸化電位の低い赤外線吸収剤をイオン性のラジカル発生剤と併用することで、ラジカル発生剤の分解が促進され、重合反応が速やかに進行して強度に優れた画像部が形成されるものと推定される。

上記赤外線吸収剤は1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0042】

また、本発明の効果を損なわない範囲において、酸化電位が0.45V (vs. SCE) を超える汎用の赤外線吸収剤を併用することもできるが、その場合には、併用する汎用

の赤外線吸収剤の含有量は赤外線吸収剤全固形分中、40質量%以下であることが好ましい。

併用可能な赤外線吸収剤としては、特開平7-285275号公報、同10-268512号公報に記載の染料や顔料などが挙げられる。

【0043】

本発明において、これらの赤外線吸収剤の添加量としては、画像記録材料全固形分に対し0.01～50質量%の範囲が好ましく、より好ましくは0.1～20質量%、特に好ましくは1～10質量%の割合である。

【0044】

また、これらの赤外線吸収剤を用いて記録材料を作成した際、赤外線領域における吸収極大での光学濃度が、0.05～3.0の間にあることが好ましい。光学濃度は前記赤外線吸収剤の添加量と記録層の厚みとにより決定されるため、所定の光学濃度は両者の条件を制御することにより得られる。記録層の光学濃度は常法により測定することができる。測定方法としては、例えば、透明、或いは白色の支持体上に、乾燥後の塗布量が平版印刷版として必要な範囲において適宜決定された厚みの記録層を形成し、透過型の光学濃度計で測定する方法、アルミニウム等の反射性の支持体上に記録層を形成し、反射濃度を測定する方法等が挙げられる。

これらの赤外線吸収剤は他の成分と同一の層に添加してもよいし、例えば後述するオーバーコート層等の別の層を設け、そこへ添加してもよい。

【0045】

〔(B) ラジカル発生剤〕

ラジカル発生剤は、光、熱、或いはその両方のエネルギーによりラジカルを発生し、重合性の不飽和基を有する化合物の重合を開始、促進させる化合物を指す。本発明に係るラジカル発生剤としては、公知の熱重合開始剤や結合解離エネルギーの小さな結合を有する化合物などを選択して使用することができ、例えば、オニウム塩、トリハロメチル基を有するトリアジン化合物、過酸化物、アゾ系重合開始剤、アジド化合物、キノンジアジド化合物、メタロセン化合物、有機ホウ素塩化合物等が挙げられるが、以下に述べるオニウム塩が高感度であり、好適に用いられる。

【0046】

本発明においてラジカル発生剤として好適に用いられるオニウム塩としては、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩等が挙げられ、中でも、ヨードニウム塩、ジアゾニウム塩、スルホニウム塩などが好ましく挙げられる。その中でもスルホニウム塩が特に好ましく、さらに対イオンをカルボキシレートイオンとするスルホニウム塩が最も好ましい。本発明において、これらのオニウム塩は酸発生剤ではなく、イオン性のラジカル重合の開始剤として機能する。

【0047】

本発明において好適に用いられるオニウム塩は、下記一般式(III)～(V)で表されるオニウム塩であることが好ましい。

また本発明において、好適に用いることのできるオニウム塩としては、感光層の親水性を高め、機上現像性を速めるという観点から水溶性のオニウム塩が挙げられる。

【0048】

【化13】



【0049】

式 (III) 中、 Ar^{11} と Ar^{12} はそれぞれ独立に、置換基を有していても良い炭素原子数 20 個以下のアリール基を示す。このアリール基が置換基を有する場合の好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数 12 個以下のアルキル基、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、又は炭素原子数 12 個以下のアリールオキシ基が挙げられる。 Z^{11-} はハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、カルボキシレートイオン、及びスルホン酸イオンからなる群より選択される対イオンを表し、好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、カルボキシレートイオン、及びアリールスルホン酸イオンである。

【0050】

式 (IV) 中、 Ar^{21} は、置換基を有していても良い炭素原子数 20 個以下のアリール基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数 12 個以下のアルキル基、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、炭素原子数 12 個以下のアリールオキシ基、炭素原子数 12 個以下のアルキルアミノ基、炭素原子数 12 個以下のジアルキルアミノ基、炭素原子数 12 個以下のアリールアミノ基又は、炭素原子数 12 個以下のジアリールアミノ基が挙げられる。 Z^{21-} は Z^{11-} と同義の対イオンを表す。

【0051】

式 (V) 中、 R^{31} 、 R^{32} 及び R^{33} は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を

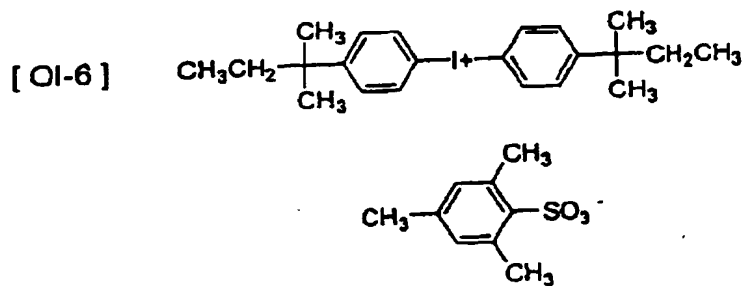
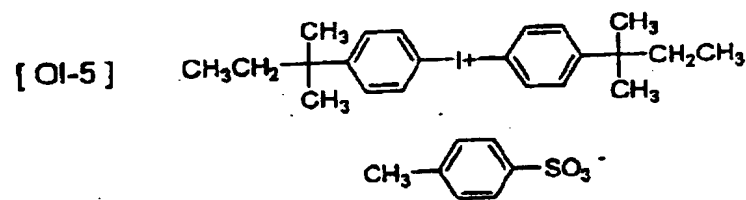
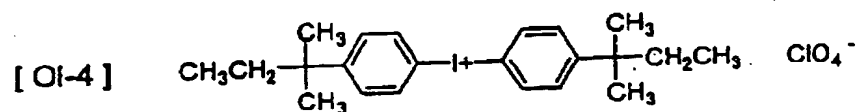
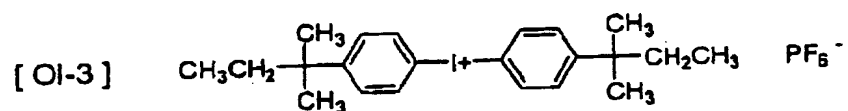
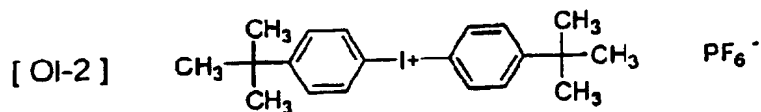
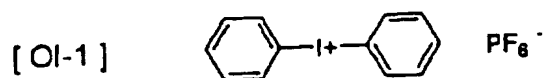
有していても良い炭素原子数 20 個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数 12 個以下のアルキル基、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、又は炭素原子数 12 個以下のアリールオキシ基が挙げられる。 Z^{31-} は Z^{1-} と同義の対イオンを表す。

【0052】

本発明において、ラジカル発生剤として好適に用いることのできるオニウム塩の具体例としては、特開 2001-133969 号公報に記載されたもの等を挙げることができる。以下に本発明において好適に用いることのできる一般式 (III) で示されるオニウム塩 ($[OI-1] \sim [OI-10]$)、一般式 (IV) で示されるオニウム塩 ($[ON-1] \sim [ON-5]$)、及び一般式 (V) で示されるオニウム塩 ($[OS-1] \sim [OS-7]$) の具体例を挙げる。

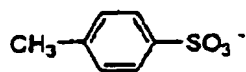
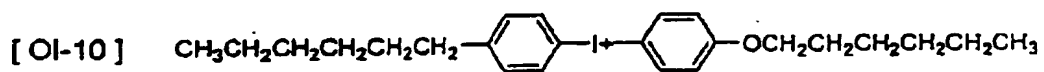
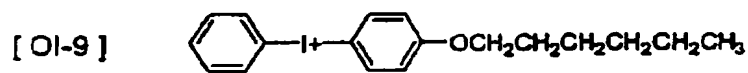
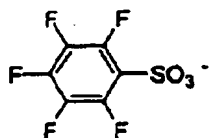
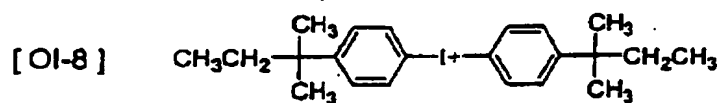
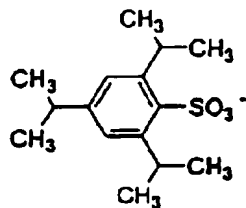
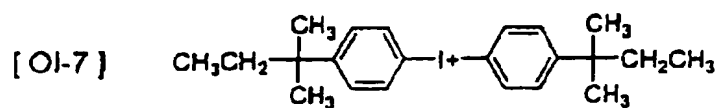
【0053】

【化 14】



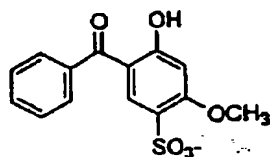
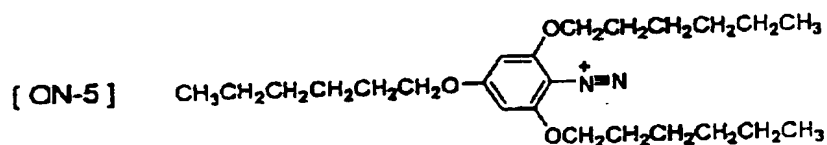
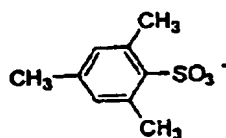
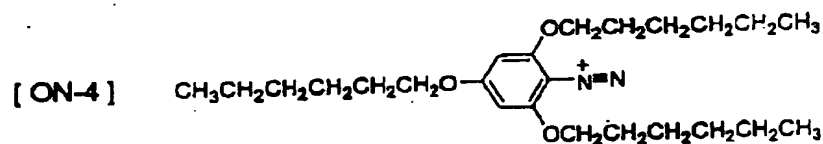
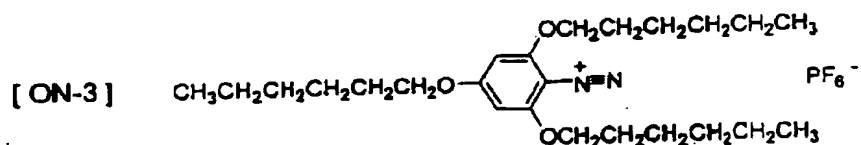
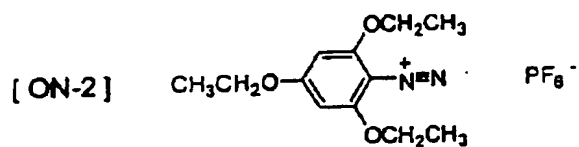
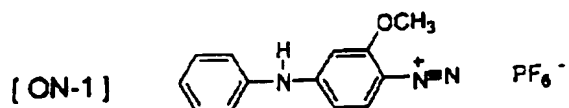
【0054】

【化15】



【0055】

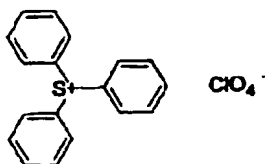
【化 16】



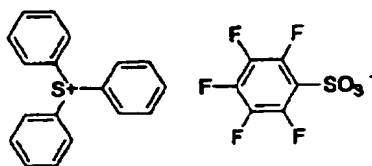
【 0 0 5 6 】

【化17】

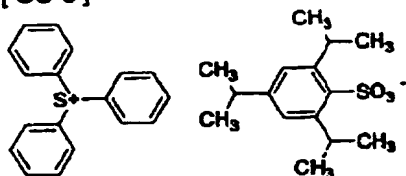
[OS-1]



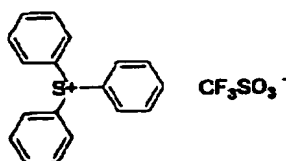
[OS-2]



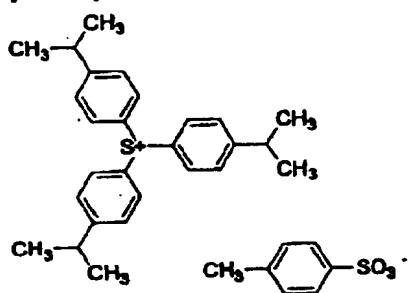
[OS-3]



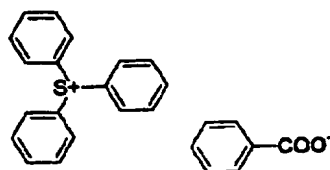
[OS-4]



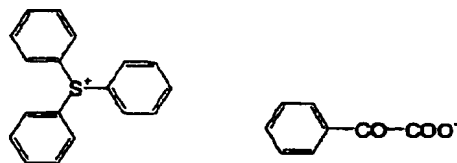
[OS-5]



[OS-6]



[OS-7]



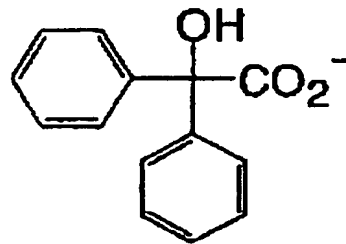
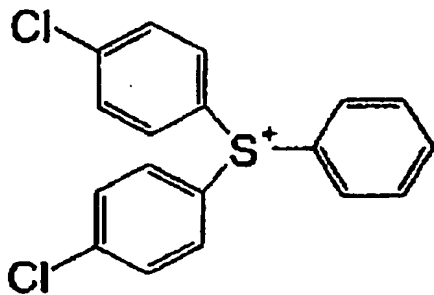
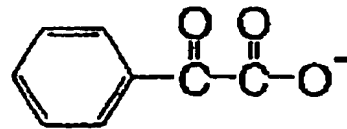
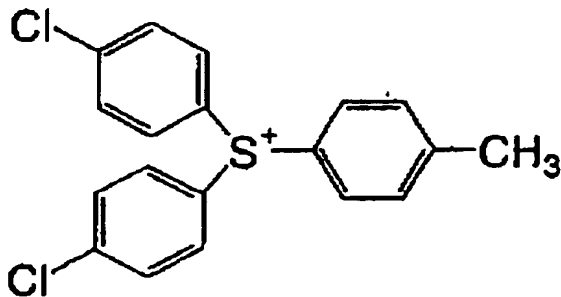
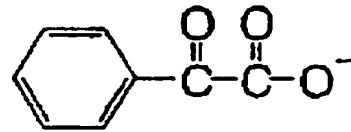
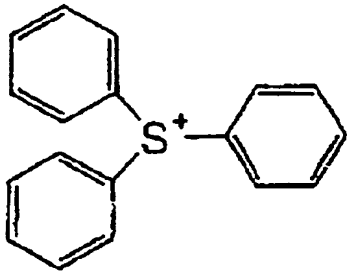
【0057】

また、他の好ましい重合開始剤として、特開2002-148790号、特開2001-343742号、特開2002-6842号各公報記載の特定の芳香族スルホニウム塩が挙げられる。

以下に、本発明に適用し得る他の好ましい重合開始剤である特開2002-148790号に記載の代表的な化合物を例示する。

【0058】

【化18】



【0059】

本発明において用いられるラジカル発生剤は、極大吸収波長が400nm以下であることが好ましく、さらに330nm以下であることが好ましく、さらに270nm以下であることが非常に好ましい。このように吸収波長を紫外線領域にすることにより、画像記録材料の取り扱いを白灯下で実施することができる。

【0060】

これらのラジカル発生剤は、画像記録材料全固形分に対し0.1～50質量%の割合で添加するのが好ましく、より好ましくは0.5～30質量%、さらに好ましくは1～20質量%の割合である。これらのラジカル発生剤は、1種のみを用いても良いし、2種以上を併用しても良い。また、これらのラジカル発生剤は他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよい。

【0061】

〔(C) 重合性化合物〕

本発明に用いることができる重合性化合物は、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物であり、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好

ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。このような化合物群は当該産業分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いることができる。これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体及びオリゴマー、又はそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつ。

【0062】

モノマー及びその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）や、そのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシル基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と単官能若しくは多官能イソシアネート類或いはエポキシ類との付加反応物、及び単官能若しくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基や、エポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更にハロゲン基や、トシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

【0063】

脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー、イソシアヌール酸EO変性トリアクリレート等がある。

【0064】

メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-（3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕ジメチルメタン、ビス〔p-（メタクリロキシエトキシ）フェニル〕ジメチルメタン等がある。

【0065】

イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1, 3-ブタンジオールジイタコネート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。

クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。

イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。

マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。

【0066】

その他のエステルの例として、例えば、特公昭46-27926号、特公昭51-47334号、特開昭57-196231号各公報記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭59-5240号、特開昭59-5241号、特開平2-226149号各公報記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-165613号公報記載のアミノ基を含有するもの等も好適に用いられる。更に、前述のエステルモノマーは混合物としても使用することができる。

【0067】

また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54-21726号公報記載のシクロヘキシレン構造を有するものを挙げることができる。

【0068】

また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記一般式(II)で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。



(ただし、 R_4 及び R_5 はそれぞれ独立に、 H 又は CH_3 を示す。)

【0069】

また、特開昭51-37193号、特公平2-32293号、特公平2-16765号各公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号、特公昭56-17654号、特公昭62-39417号、特公昭62-39418号各公報記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。更に、特開昭63-277653号、特開昭63-260909号、特開平1-105238号各公報に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性化合物類を用いることによって、非常に感光スピードに優れた光重合性組成物を得ることができる。

【0070】

その他の例としては、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートを挙げることができる。また、特公昭46-43946号、特公平1-40337号、特公平1-40336号各公報記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号公報記載のビニルホスホン酸系化合物等も挙げることができる。また、ある場合には、特開昭61-22048号公報記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。更に日本接着協会誌vol. 20、No. 7、300-308ページ(1984年)に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

【0071】

これらの付加重合性化合物について、その構造、単独使用か併用か、添加量等の使用方法の詳細は、最終的な平版印刷版原版の性能設計にあわせて任意に設定できる。例えば、次のような観点から選択される。

感度の点では1分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合、2官能以上が好ましい。また、画像部すなわち硬化膜の強度を高くするためには、3官能以上のものがよく、更に、異なる官能数・異なる重合性基（例えばアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン系化合物、ビニルエーテル系化合物）のものを併用することで、感度と強度の両方を調節する方法も有効である。

【0072】

また、画像記録層中の他の成分（例えばバインダーポリマー、開始剤、着色剤等）との相溶性、分散性に対しても、付加重合化合物の選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や、2種以上の併用により相溶性を向上させることがある。また、基板や後述のオーバーコート層等の密着性を向上せしめる目的で特定の構造を選択することもあり得る。

【0073】

付加重合性化合物は、画像記録層中の不揮発性成分に対して、好ましくは5～80質量%、更に好ましくは25～75質量%の範囲で使用される。また、これらは単独で用いても2種以上併用してもよい。そのほか、付加重合性化合物の使用法は、酸素に対する重合阻害の大小、解像度、かぶり性、屈折率変化、表面粘着性等の観点から適切な構造、配合、添加量を任意に選択でき、更に場合によっては下塗り、上塗りといった層構成・塗布方法も実施しうる。

【0074】

〔(D) バインダーポリマー〕

本発明における画像記録層には上記(A)～(C)成分の他に、バインダーポリマーを含有することが好ましい。

本発明に用いることができるバインダーポリマーとしては、従来公知のものを制限なく使用できるが、皮膜性を有する線状有機ポリマーが好ましい。画像記録層はインク受容性となることが必須なため疎水性にしなければならない。このため添加するバインダーポリマーとしては親水的な水溶性バインダーよりも親油的な水不溶性バインダーを用いた方が好ましい。このようなバインダーポリマーの例としては、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、メタクリル樹脂、ポリスチレン系樹脂、ノボラック型フェノール系樹脂、ポリエステル樹脂、合成ゴム、天然ゴムが挙げられる。

【0075】

バインダーポリマーは、画像部の皮膜強度を向上するために、架橋性を有していることが好ましい。バインダーポリマーに架橋性を持たせるためには、エチレン性不飽和結合等の架橋性官能基を高分子の主鎖中または側鎖中に導入すればよい。架橋性官能基は、共重合により導入してもよい。

分子の主鎖中にエチレン性不飽和結合を有するポリマーの例としては、ポリ-1,4-ブタジエン、ポリ-1,4-イソプレン等が挙げられる。

分子の側鎖中にエチレン性不飽和結合を有するポリマーの例としては、アクリル酸またはメタクリル酸のエステルまたはアミドのポリマーであって、エステルまたはアミドの残基(—COORまたは—CONHRのR)がエチレン性不飽和結合を有するポリマーを挙げることができる。

【0076】

エチレン性不飽和結合を有する残基(上記R)の例としては、 $-(CH_2)_nCR^1=CR^2R^3$ 、 $-(CH_2O)_nCH_2CR^1=CR^2R^3$ 、 $-(CH_2CH_2O)_nCH_2CR^1=CR^2R^3$ 、 $-(CH_2)_nNH-CO-O-CH_2CR^1=CR^2R^3$ 、 $-(CH_2)_n-O-CO-CR^1=CR^2R^3$ および $-(CH_2CH_2O)_2-X$ (式中

、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子または炭素数 1～20 のアルキル基、アリール基、アルコキシ基もしくはアリールオキシ基を表し、 R^1 と R^2 または R^3 とは互いに結合して環を形成してもよい。 n は、1～10 の整数を表す。 X は、ジシクロペンタジエニル残基を表す。) を挙げることができる。

【0077】

エステル残基の具体例としては、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (特公平 7-21633 号公報に記載されている。)、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NHCOO}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ および $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{X}$ (式中、 X はジシクロペンタジエニル残基を表す。) が挙げられる。

アミド残基の具体例としては、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Y}$ (式中、 Y はシクロヘキセン残基を表す。)、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ が挙げられる。

【0078】

架橋性を有するバインダーポリマーは、例えば、その架橋性官能基にフリーラジカル (重合開始ラジカルまたは重合性化合物の重合過程の生長ラジカル) が付加し、ポリマー間で直接にまたは重合性化合物の重合連鎖を介して付加重合して、ポリマー分子間に架橋が形成されて硬化する。または、ポリマー中の原子 (例えば、官能性架橋基に隣接する炭素原子上の水素原子) がフリーラジカルにより引き抜かれてポリマーラジカルが生成し、それが互いに結合することによって、ポリマー分子間に架橋が形成されて硬化する。

【0079】

バインダーポリマー中の架橋性基の含有量 (ヨウ素滴定によるラジカル重合可能な不飽和二重結合の含有量) は、バインダーポリマー 1 g 当たり、好ましくは 0.1～10.0 mmol であり、より好ましくは 1.0～7.0 mmol、最も好ましくは 2.0～5.5 mmol である。この範囲で、良好な感度と良好な保存安定性が得られる。

【0080】

また、画像記録層の未露光部の機上現像性向上の観点から、バインダーポリマーは、インキ及び/又湿し水に対する溶解性又は分散性が高いことが好ましい。インキに対する溶解性又は分散性を向上させるためには、バインダーポリマーは、親油的な方が好ましく、湿し水に対する溶解性又は分散性を向上させるためには、バインダーポリマーは、親水的な方が好ましい。このため、本発明においては、親油的なバインダーポリマーと親水的なバインダーポリマーを併用することも有効である。

【0081】

上記の観点で有効な親水的バインダーポリマーとしては、例えば、ヒドロキシ基、カルボキシル基、カルボキシレート基、ヒドロキシエチル基、ポリオキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ポリオキシプロピル基、アミノ基、アミノエチル基、アミノプロピル基、アンモニウム基、アミド基、カルボキシメチル基、スルホン酸基、リン酸基等の親水性基を有するものが好適に挙げられる。

【0082】

具体例として、アラビアゴム、カゼイン、ゼラチン、デンプン誘導体、カルボキシメチルセルロースおよびそのナトリウム塩、セルロースアセテート、アルギン酸ナトリウム、酢酸ビニル-マレイン酸コポリマー類、スチレン-マレイン酸コポリマー類、ポリアクリル酸類およびそれらの塩、ポリメタクリル酸類およびそれらの塩、ヒドロキシエチルメタクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシエチルアクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシプロピルメタクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシプロピルアクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシブチルメタクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ポリエチレングリコール類、ヒドロキシプロピレンポリマー類、ポリビニルアルコール類、加水分解度が 60 質量% 以上、好ましくは 80 質量% 以上である加水分解ポリビニルアセテート、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラー

ル、ポリビニルピロリドン、アクリルアミドのホモポリマーおよびコポリマー、メタクリルアミドのホモポリマーおよびポリマー、N-メチロールアクリルアミドのホモポリマーおよびコポリマー、ポリビニルピロリドン、アルコール可溶性ナイロン、2, 2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンとエピクロロヒドリンとのポリエーテル等が挙げられる。

【0083】

バインダーポリマーは、重量平均分子量が5000以上であるのが好ましく、1万～30万であるのがより好ましい。また、数平均分子量が1000以上であるのが好ましく、2000～25万であるのがより好ましい。多分散度(重量平均分子量/数平均分子量)は、1.1～1.0であるのが好ましい。

【0084】

バインダーポリマーは、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等のいずれでもよい。バインダーポリマーは、従来公知の方法により合成することができる。合成する際に用いられる溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、エチレンジクロリド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、ジメチルスルホキシド、水が挙げられる。これらは単独でまたは2種以上混合して用いられる。バインダーポリマーを合成する際に用いられるラジカル重合開始剤としては、アゾ系開始剤、過酸化化合物開始剤等の公知の化合物を用いることができる。バインダーポリマーは単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。

【0085】

バインダーポリマーの含有量は、画像記録層の全固形分に対して、10～90質量%が好ましく、より好ましくは20～80質量%、さらに好ましくは30～70質量%である。この範囲で、良好な画像部の強度と画像形成性が得られる。

また、(C)重合性化合物と(D)バインダーポリマーは、質量比で1/9～7/3となる量で用いるのが好ましい。

【0086】

本発明においては、上記の画像記録層構成成分(A)～(D)及び後述のその他構成成分を画像記録層に含有させる方法として、いくつかの態様を用いることができる。一つは、例えば、特開2002-287334号公報に記載のごとく、該構成成分を適当な溶媒に溶解して塗布する分子分散型画像記録層である。もう一つの態様は、例えば、特開2001-277740号公報、特開2001-277742号公報に記載のごとく、該構成成分の全て又は一部をマイクロカプセルに内包させて画像記録層に含有させるマイクロカプセル型画像記録層である。マイクロカプセル型画像記録層において、該構成成分は、マイクロカプセル外にも含有させることもできる。ここで、マイクロカプセル型画像記録層は、疎水性の構成成分をマイクロカプセルに内包し、親水性構成成分をマイクロカプセル外に含有することが好ましい態様である。より良好な機上現像性を得るためには、画像記録層は、マイクロカプセル型画像記録層であることが好ましい。

【0087】

上記の画像記録層構成成分(A)～(D)をマイクロカプセル化する方法としては、公知の方法が適用できる。例えばマイクロカプセルの製造方法としては、米国特許第2800457号、同第2800458号明細書にみられるコアセルベーションを利用した方法、米国特許第3287154号明細書、特公昭38-19574号、同42-446号の各公報にみられる界面重合法による方法、米国特許第3418250号、同第3660304号各明細書にみられるポリマーの析出による方法、米国特許第3796669号明細書に見られるイソシアナートポリオール壁材料を用いる方法、米国特許第3914511号明細書に見られるイソシアナート壁材料を用いる方法、米国特許第4001140号、

同第4087376号、同第4089802号の各明細書にみられる尿素—ホルムアルデヒド系又は尿素ホルムアルデヒド—レゾルシノール系壁形成材料を用いる方法、米国特許第4025445号明細書にみられるメラミン—ホルムアルデヒド樹脂、ヒドロキシセルロース等の壁材を用いる方法、特公昭36-9163号、同51-9079号の各公報にみられるモノマー重合による *in situ* 法、英国特許第930422号、米国特許第3111407号の各明細書にみられるスプレードライニング法、英国特許第952807号、同第967074号の各明細書にみられる電解分散冷却法などがあるが、これらに限定されるものではない。

本発明に用いられる好ましいマイクロカプセル壁は、3次元架橋を有し、溶剤によって膨潤する性質を有するものである。このような観点から、マイクロカプセルの壁材は、ポリウレア、ポリウレタン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、及びこれらの混合物が好ましく、特に、ポリウレア及びポリウレタンが好ましい。また、マイクロカプセル壁に、上記(D) バインダーポリマー導入可能なエチレン性不飽和結合等の架橋性官能基を有する化合物を導入しても良い。

上記のマイクロカプセルの平均粒径は、 $0.01 \sim 3.0 \mu\text{m}$ が好ましい。 $0.05 \sim 2.0 \mu\text{m}$ がさらに好ましく、 $0.10 \sim 1.0 \mu\text{m}$ が特に好ましい。この範囲内で良好な解像度と経時安定性が得られる。

【0088】

<界面活性剤>

本発明において、画像記録層には、印刷開始時の機上現像性を促進させるため、および、塗布面状を向上させるために界面活性剤を用いるのが好ましい。界面活性剤としては、ノニオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、フッ素系界面活性剤等が挙げられる。界面活性剤は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0089】

本発明に用いられるノニオン界面活性剤は、特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル類、グリセリン脂肪酸部分エステル類、ソルビタン脂肪酸部分エステル類、ペンタエリスリトール脂肪酸部分エステル類、プロピレングリコールモノ脂肪酸エステル類、ショ糖脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸部分エステル類、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリグリセリン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレン化ひまし油類、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸部分エステル類、脂肪酸ジエタノールアミド類、N, N-ビス-2-ヒドロキシアルキルアミン類、ポリオキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸エステル、トリアルキルアミノオキシド、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールの共重合体が挙げられる。

【0090】

本発明に用いられるアニオン界面活性剤は、特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。例えば、脂肪酸塩類、アビエチン酸塩類、ヒドロキシアルカンサルホン酸塩類、アルカンサルホン酸塩類、ジアルキルスルホ琥珀酸エステル塩類、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、分岐鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルフェノキシポリオキシエチレンプロピルスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルスルホフェニルエーテル塩類、N-メチル-N-オレイルタウリンナトリウム塩、N-アルキルスルホコハク酸モノアミド二ナトリウム塩、石油スルホン酸塩類、硫酸化牛脂油、脂肪酸アルキルエステルの硫酸エステル塩類、アルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、脂肪酸モノグリセリド硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、アルキルリン酸エステル

塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸エステル塩類、スチレン／無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、オレフィン／無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物類が挙げられる。

【0091】

本発明に用いられるカチオン界面活性剤は、特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。例えば、アルキルアミン塩類、第四級アンモニウム塩類、ポリオキシエチレンアルキルアミン塩類、ポリエチレンポリアミン誘導体が挙げられる。

【0092】

本発明に用いられる両性界面活性剤は、特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。例えば、カルボキシベタイン類、アミノカルボン酸類、スルホベタイン類、アミノ硫酸エステル類、イミタゾリン類が挙げられる。

なお、上記界面活性剤の中で、「ポリオキシエチレン」とあるものは、ポリオキシメチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン等の「ポリオキシアルキレン」に読み替えることもでき、本発明においては、それらの界面活性剤も用いることができる。

【0093】

更に好ましい界面活性剤としては、分子内にパーフルオロアルキル基を含有するフッ素系界面活性剤が挙げられる。このようなフッ素系界面活性剤としては、例えば、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルリン酸エステル等のアニオン型；パーフルオロアルキルベタイン等の両性型；パーフルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩等のカチオン型；パーフルオロアルキルアミノキサイド、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物、パーフルオロアルキル基および親水性基を含有するオリゴマー、パーフルオロアルキル基および親油性基を含有するオリゴマー、パーフルオロアルキル基、親水性基および親油性基を含有するオリゴマー、パーフルオロアルキル基および親油性基を含有するウレタン等のノニオン型が挙げられる。また、特開昭62-170950号、同62-226143号および同60-168144号の各公報に記載されているフッ素系界面活性剤も好適に挙げられる。

【0094】

界面活性剤は、単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

界面活性剤の含有量は、画像記録層の全固形分に対して、0.001～10質量%であるのが好ましく、0.01～5質量%であるのがより好ましい。

【0095】

<着色剤>

本発明では、更に必要に応じて上記成分以外に種々の化合物を添加してもよい。例えば、可視光域に大きな吸収を持つ染料を画像の着色剤として使用することができる。具体的には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業（株）製）、ビクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、エチルバイオレット、ローダミンB（CI145170B）、マライトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）等、および特開昭62-293247号に記載されている染料を挙げることができる。また、フタロシアン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタン等の顔料も好適に用いることができる。

これらの着色剤は、画像形成後、画像部と非画像部の区別が付きやすいので、添加する方が好ましい。なお、添加量は、画像記録材料全固形分に対し、0.01～10質量%の割合が好ましい。

【0096】

<焼き出し剤>

本発明の画像記録層には、焼き出し画像生成のため、酸又はラジカルによって変色する

化合物を添加することができる。このような化合物としては、例えばジフェニルメタン系、トリフェニルメタン系、チアジン系、オキサジン系、キサンテン系、アンスラキノン系、イミノキノン系、アゾ系、アゾメチン系等の各種色素が有効に用いられる。

【0097】

具体例としては、ブリリアントグリーン、エチルバイオレット、メチルグリーン、クリスタルバイオレット、ベシックフクシン、メチルバイオレット 2 B、キナルジンレッド、ローズベンガル、メタニルイエロー、チモールスルホフタレイン、キシレノールブルー、メチルオレンジ、パラメチルレッド、コンゴフレッッド、ベンゾプルプリン 4 B、 α -ナフチルレッド、ナイルブルー 2 B、ナイルブルー A、メチルバイオレット、マラカイトグリーン、パラフクシン、ビクトリアピュアブルー BOH [保土ヶ谷化学 (株) 製]、オイルブルー # 603 [オリエント化学工業 (株) 製]、オイルピンク # 312 [オリエント化学工業 (株) 製]、オイルレッド 5 B [オリエント化学工業 (株) 製]、オイルスカレット # 308 [オリエント化学工業 (株) 製]、オイルレッド OG [オリエント化学工業 (株) 製]、オイルレッド RR [オリエント化学工業 (株) 製]、オイルグリーン # 502 [オリエント化学工業 (株) 製]、スピロンレッド BEH スペシャル [保土ヶ谷化学工業 (株) 製]、m-クレゾールパープル、クレゾールレッド、ローダミン B、ローダミン 6 G、スルホローダミン B、オーラミン、4-p-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノン、2-カルボキシアニリノ-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノン、2-カルボキシステアリルアミノ-4-p-N, N-ビス (ヒドロキシエチル) アミノフェニルイミノナフトキノン、1-フェニル-3-メチル-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノ-5-ピラゾロン、1- β -ナフチル-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノ-5-ピラゾロン等の染料や p, p', p''-ヘキサメチルトリアミノトリフェニルメタン (ロイコクリスタルバイオレット)、Pergascript Blue SRB (チバガイギー社製) 等のロイコ染料が挙げられる。

【0098】

上記の他に、感熱紙や感圧紙用の素材として知られているロイコ染料も好適なものとして挙げられる。具体例としては、クリスタルバイオレットラクトン、マラカイトグリーンラクトン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、2-(N-フェニル-N-メチルアミノ)-6-(N-p-トリル-N-エチル) アミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-エチル-p-トリルイジノ) フルオラン、3, 6-ジメトキシフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-5-メチル-7-(N, N-ジベンジルアミノ) フルオラン、3-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-6-メチル-7-キシリジノフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-6-メトキシ-7-アミノフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-7-(4-クロロアニリノ) フルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-7-クロロフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-7-ベンジルアミノフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-7, 8-ベンゾフルオラン、3-(N, N-ジブチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N, N-ジブチルアミノ)-6-メチル-7-キシリジノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3, 3-ビス (1-エチル-2-メチルインドール-3-イル) フタリド、3, 3-ビス (1-n-ブチル-2-メチルインドール-3-イル) フタリド、3, 3-ビス (p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-ザフタリド、3-(4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル) フタリド、などが挙げられる。

酸又はラジカルによって変色する染料の好適な添加量は、それぞれ、画像記録層固形分に対して 0.01~10 質量%の割合である。

【0099】

<重合禁止剤>

本発明の画像記録層には、画像記録層の製造中または保存中において（C）ラジカル重合性化合物の不要な熱重合を防止するために、少量の熱重合防止剤を添加するのが好ましい。

【0100】

熱重合防止剤としては、例えば、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、2,2'-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩が好適に挙げられる。

熱重合防止剤の添加量は、画像記録層の全固形分に対して、約0.01～約5質量%であるのが好ましい。

【0101】

<高級脂肪酸誘導体等>

本発明の画像記録層には、酸素による重合阻害を防止するために、ベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で画像記録層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、画像記録層の全固形分に対して、約0.1～約10質量%であるのが好ましい。

【0102】

<可塑剤>

本発明の画像記録層は、機上現像性を向上させるために、可塑剤を含有してもよい。

可塑剤としては、例えば、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジオクチルフタレート、オクチルカプリルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジトリデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジアリルフタレート等のフタル酸エステル類；ジメチルグリコールフタレート、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、トリエチレングリコールジカプリル酸エステル等のグリコールエステル類；トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート等のリン酸エステル類；ジイソブチルアジペート、ジオクチルアジペート、ジメチルセバケート、ジブチルセバケート、ジオクチルアゼレート、ジブチルマレエート等の脂肪族二塩基酸エステル類；ポリグリシジルメタクリレート、クエン酸トリエチル、グリセリントリアセチルエステル、ラウリン酸ブチル等が好適に挙げられる。

可塑剤の含有量は、画像記録層の全固形分に対して、約30質量%以下であるのが好ましい。

【0103】

<無機微粒子>

本発明の画像記録層は、画像部の硬化皮膜強度向上及び非画像部の機上現像性向上のために、無機微粒子を含有してもよい。

無機微粒子としては、例えば、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化チタン、炭酸マグネシウム、アルギン酸カルシウムまたはこれらの混合物が好適に挙げられる。これらは光熱変換性でなくても、皮膜の強化、表面粗面化による界面接着性の強化等に用いることができる。

【0104】

無機微粒子は、平均粒径が5nm～10μmであるのが好ましく、0.5μm～3μmであるのがより好ましい。上記範囲であると、画像記録層中に安定に分散して、画像記録層の膜強度を十分に保持し、印刷時の汚れを生じにくい親水性に優れる非画像部を形成することができる。

上述したような無機微粒子は、コロイダルシリカ分散物等の市販品として容易に入手することができる。

無機微粒子の含有量は、画像記録層の全固形分に対して、20質量%以下であるのが好ましく、10質量%以下であるのがより好ましい。

【0105】

<低分子親水性化合物>

本発明の画像記録層は、機上現像性向上のため、親水性低分子化合物を含有しても良い。親水性低分子化合物としては、例えば、水溶性有機化合物としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等のグリコール類及びそのエーテル又はエステル誘導体類、グリセリン、ペンタエリスリトール等のポリヒドロキシ類、トリエタノールアミン、ジエタノールアミンモノエタノールアミン等の有機アミン類及びその塩、テトラエチルアンモニウムブロミド等の4級アンモニウム塩、トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸等の有機スルホン酸類及びその塩、フェニルホスホン酸等の有機ホスホン酸類及びその塩、酒石酸、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、乳酸、グルコン酸、アミノ酸類等の有機カルボン酸類及びその塩等が挙げられる。

【0106】

<画像記録層の形成>

本発明の画像記録層は、必要な上記各成分を溶剤に分散、又は溶かして塗布液を調製し、塗布される。ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチラクトン、トルエン、水等を挙げることができるが、これに限定されるものではない。これらの溶剤は、単独又は混合して使用される。塗布液の固形分濃度は、好ましくは1~50質量%である。

【0107】

本発明の画像記録層は、同一又は異なる上記各成分を同一又は異なる溶剤に分散、又は溶かした塗布液を複数調製し、複数回の塗布、乾燥を繰り返して形成することも可能である。

また塗布、乾燥後に得られる支持体上の画像記録層塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、一般的に0.3~3.0 g/m²が好ましい。この範囲で、良好な感度と画像記録層の良好な皮膜特性が得られる。

塗布する方法としては、種々の方法を用いることができる。例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げられる。

【0108】

[下塗り層]

本発明の平版印刷版原版に用いられる画像記録材料においては、重合性の化合物を含む記録層と支持体の間に下塗り層を設けることが好ましい。

この下塗り層を設けることで、支持体と該赤外線感応層との間に高分子からなる樹脂中間層が断熱層として機能し、赤外線レーザーの露光により発生した熱が支持体に拡散せず、効率良く使用されることからの高感度化も図れるという利点を有する。また、未露光部においては、支持体と感光層の剥離を生じやすくさせるため、機上現像性が向上される。特に下塗り化合物の分子中にエチレンオキシド基が含有されていると、機上現像性は大幅に促進されるため好ましい。

【0109】

具体的には、特開平10-282679に記載の付加重合可能なエチレン性二重結合反応基を有しているシランカップリング剤やエチレン性二重結合反応基を有しているリン化合物が好ましい。これら化合物の好ましい塗布量は0.1~100 mg/m²であり、よ

り好ましくは $3 \sim 30 \text{ mg/m}^2$ である。

【0110】

また下塗り化合物は分子量が高いほど支持体との吸着性が増すため高分子化合物が好ましい。本発明の化合物に含有することができる支持体吸着性基とは、例えば陽極酸化処理又は親水化処理を施した支持体上に存在する金属、金属酸化物、水酸基等と、一般的にイオン結合、水素結合、配位結合あるいは分子間力による結合を引き起こす基である。支持体吸着性基としては、酸基もしくはオニウム基を分子中に有することが好ましい。ここで、酸基としては酸解離定数 (pK_a) が 7 以下の基が好ましく、具体的には $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{OP}(\text{O}_3\text{H})_2$ 、 $-\text{CONHSO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2-$ 等が挙げられる。この中で特に好ましくは $-\text{PO}_3\text{H}_2$ である。また、オニウム基としては、周期律表第 5 B 族 (15 族) あるいは第 6 B 族 (16 族) の原子からなるオニウム基であり、より好ましくは窒素原子、リン原子あるいはイオウ原子からなるオニウム基であり、特に好ましくは窒素原子からなるオニウム基である。

【0111】

本発明の下塗り化合物に含有することができる重合性基としては、アルケニル基、アルキニル基等の付加重合反応性基が挙げられる。アルケニル基の例としては、ビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基、ジアルキルマレイミド基等が、アルキニル基の例としては、アセチレン基、アルキルアセチレン基等が、挙げられるが、これらに限定されるものではない。

上記の中でも、ビニル基、プロペニル基、アリル基、ビニル基の誘導体であるアクリル基、プロペニル基の誘導体であるメタクリル基等が特に好適なものとして挙げられる。

【0112】

本発明の下塗り化合物に含有することができる親水性付与基としては、エチレンオキシド基 $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-$ が挙げられる。ここで、 n は $1 \sim 50$ が好ましく、より好ましくは $1 \sim 20$ である。

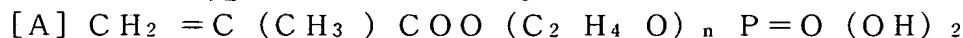
【0113】

本発明において、支持体吸着性の有無に関しては、例えば以下のような方法で判断できる。

即ち、試験化合物を易溶性の溶媒に溶解させた塗布液を作成し、その塗布液を乾燥後の塗布量が 30 mg/m^2 となるように支持体上に塗布・乾燥させる。試験化合物を塗布した支持体を、易溶性溶媒を用いて十分に洗浄した後、洗浄除去されなかった試験化合物の残存量を測定して支持体吸着量を算出する。ここで残存量の測定は、残存化合物量を直接定量してもよいし、洗浄液中に溶解した試験化合物量を定量して算出してもよい。化合物の定量法としては、例えば蛍光 X 線測定、反射分光吸光度測定、液体クロマトグラフィー測定等が挙げられる。本発明において支持体吸着性が有る化合物とは、上記のような洗浄処理を行っても 15 mg/m^2 以上残存する化合物のことをいう。

【0114】

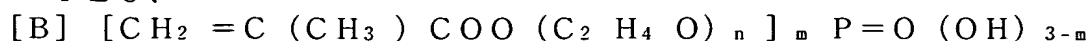
本発明の化合物の具体例としては、下記の化合物 [A] ~ [Q] が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。



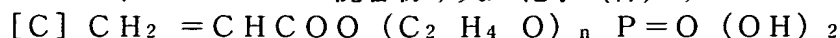
$n = 1$; ユニケミカル (株); ホスマー M、日本化薬 (株); カヤマー PM-1、共栄社油脂 (株); ライトエステル P-M、新中村化学 (株); NK エステル SA、

$n = 2$; ユニケミカル (株); ホスマー PE 2、

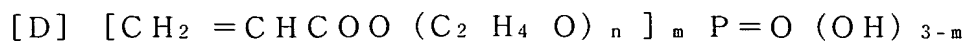
$n = 4 \sim 5$; ユニケミカル (株); ホスマー PE、 $n = 8$; ユニケミカル (株); ホスマー PE 8、



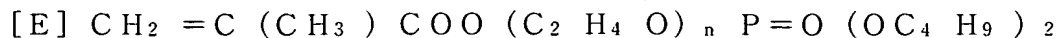
$n = 1$ 、 $m = 1$ と 2 の混合物; 大八化学 (株); MR-200、



$n = 1$; ユニケミカル (株); ホスマー A、共栄社油脂 (株); ライトエステル P-A



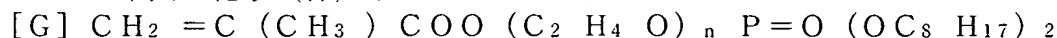
$n=1$ 、 $m=1$ と2の混合物；大八化学(株)；AR-200



$n=1$ ；大八化学(株)；MR-204、



$n=1$ ；大八化学(株)；AR-204、

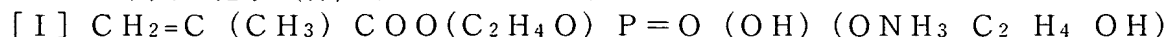


$n=1$ ；大八化学(株)；MR-208、

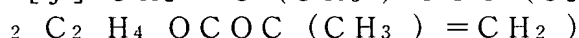
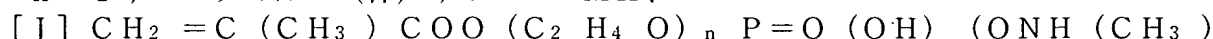
【0115】



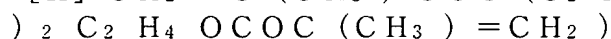
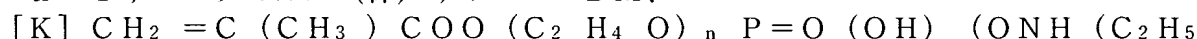
$n=1$ ；大八化学(株)；AR-208、



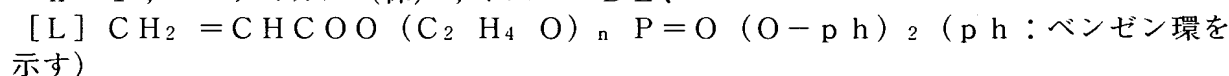
$n=1$ ；ユニケミカル(株)；ホスマーMH、



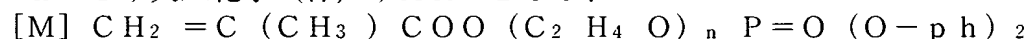
$n=1$ ；ユニケミカル(株)；ホスマーDM、



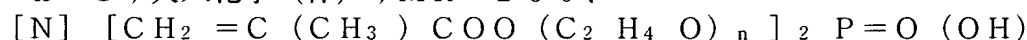
$n=1$ ；ユニケミカル(株)；ホスマーDE、



$n=1$ ；大八化学(株)；AR-260、



$n=1$ ；大八化学(株)；MR-260、



$n=1$ ；大八化学(株)；MR-200、日本化薬(株)；カヤマーPM-2、日本化薬(株)；カヤマーPM-21、



$n=1$ ；大阪有機(株)；ビスコート3PA、



$n=1$ ；大八化学(株)；PS-A4。

【0116】

市販品は、上記に示した化合物等があるが、これらに限定されるものではない。

これらのリン化合物は、「実験化学座講座」や「紫外線硬化システム」加藤清視著等に記載されるように、一般のアクリル系モノマーと同様に、アクリル酸又はメタクリル酸とリン化合物とによる脱水反応又はエステル交換により合成することができる。また、リン化合物はいくつかの化合物を任意の比で混合して用いてもよい。式中エチレンオキサイドの鎖長 n の数は、合成上 n 数が大きくなるにつれて純品を合成する事が困難であり、前後の混合物となる。具体的な数としては、 $n=0$ 、1、2、約4～5、約5～6、約7～9、約14、約23、約40、約50であるが、これらに限定されるものではない。

【0117】

これらの化合物は複数種を任意の比で混合して用いてもかまわない。この下塗り層は、水又はメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記化合物を溶解させた溶液を表面処理したアルミニウム支持体上に塗布、乾燥する方法、又は水又はメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記化合物を溶解させた溶液に、表面処理したアルミニウム支持体を浸漬して上記化合物を吸着させ、しかる後、水などによって洗浄、乾燥する方法によって設けることができる。前者の方法では、上記化合物の濃度0.005～10質量%の溶液を種々の方法で塗布できる。例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布などいずれの方法を用いてもよい。また、後者の方法では、溶液の濃度は0

0.1～2.0質量%が好ましく、より好ましくは0.05～5質量%であり、浸漬温度は20～90℃が好ましく、より好ましくは25～50℃であり、浸漬時間は0.1秒～20分が好ましく、より好ましくは2秒～1分である。

【0118】

<支持体>

本発明の平版印刷版原版に用いられる支持体は、特に限定されず、寸法的に安定な板状物であればよい。例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上述した金属がラミネートされまたは蒸着された紙またはプラスチックフィルム等が挙げられる。好ましい支持体としては、ポリエステルフィルムおよびアルミニウム板が挙げられる。中でも、寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板が好ましい。

【0119】

アルミニウム板は、純アルミニウム板、アルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板、または、アルミニウムもしくはアルミニウム合金の薄膜にプラスチックがラミネートされているものである。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガ、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタン等がある。合金中の異元素の含有量は10質量%以下であるのが好ましい。本発明においては、純アルミニウム板が好ましいが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、わずかに異元素を含有するものでもよい。アルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、公知公用の素材のものを適宜利用することができる。

支持体の厚さは0.1～0.6mmであるのが好ましく、0.15～0.4mmであるのがより好ましく、0.2～0.3mmであるのが更に好ましい。

【0120】

アルミニウム板を使用するに先立ち、粗面化处理、陽極酸化処理等の表面処理を施すのが好ましい。表面処理により、親水性の向上および画像記録層と支持体との密着性の確保が容易になる。アルミニウム板を粗面化处理するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための界面活性剤、有機溶剤、アルカリ性水溶液等による脱脂処理が行われる。

アルミニウム板表面の粗面化处理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的粗面化处理、電気化学的粗面化处理（電気化学的に表面を溶解させる粗面化处理）、化学的粗面化处理（化学的に表面を選択溶解させる粗面化处理）が挙げられる。

【0121】

機械的粗面化处理の方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、バフ研磨法等の公知の方法を用いることができる。

電気化学的粗面化处理の方法としては、例えば、塩酸、硝酸等の酸を含有する電解液中で交流または直流により行う方法が挙げられる。また、特開昭54-63902号公報に記載されているような混合酸を用いる方法も挙げられる。

粗面化处理されたアルミニウム板は、必要に応じて、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の水溶液を用いてアルカリエッチング処理を施され、更に、中和処理された後、所望により、耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理を施される。

アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成させる種々の電解質の使用が可能である。一般的には、硫酸、塩酸、シュウ酸、クロム酸またはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

【0122】

陽極酸化処理の条件は、用いられる電解質により種々変わるので一概に特定することはできないが、一般的には、電解質濃度1～80質量%溶液、液温5～70℃、電流密度5

～60 A/d m²、電圧1～100 V、電解時間10秒～5分であるのが好ましい。形成される陽極酸化皮膜の量は、1.0～5.0 g/m²であるのが好ましく、1.5～4.0 g/m²であるのがより好ましい。この範囲で、良好な耐刷性と平版印刷版の非画像部の良好な耐傷性が得られる。

【0123】

陽極酸化処理を施した後、必要に応じて、アルミニウム板の表面に親水化処理を施す。親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、同第3,280,734号および同第3,902,734号の各明細書に記載されているようなアルカリ金属シリケート法がある。この方法においては、支持体をケイ酸ナトリウム等の水溶液で浸せき処理し、または電解処理する。そのほかに、特公昭36-22063号公報に記載されているフッ化ジルコン酸カリウムで処理する方法、米国特許第3,276,868号、同第4,153,461号および同第4,689,272号の各明細書に記載されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法等が挙げられる。

【0124】

支持体は、中心線平均粗さが0.10～1.2 μmであるのが好ましい。この範囲で、画像記録層との良好な密着性、良好な耐刷性と良好な汚れ難さが得られる。また、支持体の色濃度としては、反射濃度値として0.15～0.65であるのが好ましい。この範囲で、画像露光時のハレーション防止による良好な画像形成性と現像後の良好な検版性が得られる。

【0125】

<バックコート層>

支持体に表面処理を施した後または下塗層を形成させた後、必要に応じて、支持体の裏面にバックコートを設けることができる。

バックコートとしては、例えば、特開平5-45885号公報に記載されている有機高分子化合物、特開平6-35174号公報に記載されている有機金属化合物または無機金属化合物を加水分解および重縮合させて得られる金属酸化物からなる被覆層が好適に挙げられる。中でも、Si(OC₂H₅)₄、Si(OC₃H₇)₄、Si(OC₄H₉)₄等のケイ素のアルコキシ化合物を用いるのが、原料が安価で入手しやすい点で好ましい。

【0126】

<保護層>

本発明の平版印刷方法に用いられる本発明の平版印刷版原版においては、画像記録層における傷等の発生防止、酸素遮断、高照度レーザー露光時のアブレーション防止のため、必要に応じて、画像記録層の上に保護層を設けることができる。

本発明においては、通常、露光を大気中で行うが、保護層は、画像記録層中で露光により生じる画像形成反応を阻害する大気中に存在する酸素、塩基性物質等の低分子化合物の画像記録層への混入を防止し、大気中での露光による画像形成反応の阻害を防止する。したがって、保護層に望まれる特性は、酸素等の低分子化合物の透過性が低いことであり、更に、露光に用いられる光の透過性が良好で、画像記録層との密着性に優れ、かつ、露光後の機上現像処理工程で容易に除去することができるものであるのが好ましい。このような特性を有する保護層については、以前より種々検討がなされており、例えば、米国特許第3,458,311号明細書および特開昭55-49729号公報に詳細に記載されている。

【0127】

保護層に用いられる材料としては、例えば、比較的、結晶性に優れる水溶性高分子化合物が挙げられる。具体的には、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、酸性セルロース類、ゼラチン、アラビアゴム、ポリアクリル酸等の水溶性ポリマーが挙げられる。中でも、ポリビニルアルコール(PVA)を主成分として用いると、酸素遮断性、現像除去性等の基本的な特性に対して最も良好な結果を与える。ポリビニルアルコールは、保護層に必要な酸素遮断性と水溶性を与えるための未置換ビニルアルコール単位を含有する限

り、一部がエステル、エーテルまたはアセタールで置換されていてもよく、一部が他の共重合成分を有していてもよい。

【0128】

ポリビニルアルコールの具体例としては、71～100%加水分解された重合度300～2400の範囲のものが好適に挙げられる。具体的には、例えば、株式会社クラレ製のPVA-105、PVA-110、PVA-117、PVA-117H、PVA-120、PVA-124、PVA-124H、PVA-CS、PVA-CST、PVA-HC、PVA-203、PVA-204、PVA-205、PVA-210、PVA-217、PVA-220、PVA-224、PVA-217EE、PVA-217E、PVA-220E、PVA-224E、PVA-405、PVA-420、PVA-613、L-8が挙げられる。

【0129】

保護層の成分（PVAの選択、添加剤の使用等）、塗布量等は、酸素遮断性および現像除去性のほか、カブリ性、密着性、耐傷性等を考慮して適宜選択される。一般には、PVAの加水分解率が高いほど（即ち、保護層中の未置換ビニルアルコール単位含有率が高いほど）、また、膜厚が厚いほど、酸素遮断性が高くなり、感度の点で好ましい。また、製造時および保存時に不要な重合反応が生じたり、画像露光時に不要なカブリ、画線の太り等を防止するためには、酸素透過性が高くなりすぎないことが好ましい。従って、25℃、1気圧下における酸素透過性Aが $0.2 \leq A \leq 20$ (cc/m²・day)であることが好ましい。

【0130】

保護層の他の組成物として、グリセリン、ジプロピレングリコール等を（共）重合体に対して数質量%相当量添加して可撓性を付与することができ、また、アルキル硫酸ナトリウム、アルキルスルホン酸ナトリウム等のアニオン界面活性剤；アルキルアミノカルボン酸塩、アルキルアミノジカルボン酸塩等の両性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等の非イオン界面活性剤を（共）重合体に対して数質量%添加することができる。

保護層の膜厚は、0.1～5 μmが好ましく、特に0.2～2 μmが好適である。

【0131】

また、画像部との密着性、耐傷性等も平版印刷版原版の取り扱い上、極めて重要である。即ち、水溶性高分子化合物を含有するため親水性である保護層を、親油性である画像記録層に積層すると、接着力不足による保護層のはく離が生じやすく、はく離部分において、酸素による重合阻害に起因する膜硬化不良等の欠陥を引き起こすことがある。

【0132】

これに対して、画像記録層と保護層との間の接着性を改良すべく、種々の提案がなされている。例えば、特開昭49-70702号公報および英国特許出願公開第1303578号明細書には、主にポリビニルアルコールからなる親水性ポリマー中に、アクリル系エマルション、水不溶性ビニルピロリドン-ビニルアセテート共重合体等を20～60質量%混合させ、画像記録層上に積層することにより、十分な接着性が得られることが記載されている。本発明においては、これらの公知の技術をいずれも用いることができる。保護層の塗布方法については、例えば、米国特許第3,458,311号明細書および特開昭55-49729号公報に詳細に記載されている。

更に、保護層には、他の機能を付与することもできる。例えば、露光に用いられる赤外線線の透過性に優れ、かつ、それ以外の波長の光を効率よく吸収しうる、着色剤（例えば、水溶性染料）の添加により、感度低下を引き起こすことなく、セーフライト適性を向上させることができる。

【0133】

[露光]

本発明の平版印刷方法においては、上述した本発明の平版印刷版原版を、赤外線レーザーで画像様に露光する。

本発明に用いられる赤外線レーザーは、特に限定されないが、波長760～1200nmの赤外線を放射する固体レーザーおよび半導体レーザーが好適に挙げられる。赤外線レーザーの出力は、100mW以上であるのが好ましい。また、露光時間を短縮するため、マルチビームレーザーデバイスを用いるのが好ましい。

1画素あたりの露光時間は、20 μ 秒以内であるのが好ましい。また、照射エネルギー量は、10～300mJ/cm²であるのが好ましい。

【0134】

[印刷]

本発明の平版印刷方法においては、上述したように、本発明の平版印刷版原版を赤外線レーザーで画像様に露光した後、なんらの現像処理工程を経ることなく油性インキと水性成分とを供給して印刷する。

具体的には、平版印刷版原版を赤外線レーザーで露光した後、現像処理工程を経ることなく印刷機に装着して印刷する方法、平版印刷版原版を印刷機に装着した後、印刷機上において赤外線レーザーで露光し、現像処理工程を経ることなく印刷する方法等が挙げられる。

【0135】

平版印刷版原版を赤外線レーザーで画像様に露光した後、湿式現像処理工程等の現像処理工程を経ることなく水性成分と油性インキとを供給して印刷すると、画像記録層の露光部においては、露光により硬化した画像記録層が、親油性表面を有する油性インキ受容部を形成する。一方、未露光部においては、供給された水性成分および／または油性インキによって、未硬化の画像記録層が溶解しまたは分散して除去され、その部分に親水性の表面が露出する。

その結果、水性成分は露出した親水性の表面に付着し、油性インキは露光領域の画像記録層に着肉し、印刷が開始される。ここで、最初に版面に供給されるのは、水性成分でもよく、油性インキでもよいが、水性成分が未露光部の画像記録層により汚染されることを防止する点で、最初に油性インキを供給するのが好ましい。水性成分および油性インキとしては、通常の平版印刷用の湿し水と印刷インキが用いられる。

このようにして、平版印刷版原版はオフセット印刷機上で機上現像され、そのまま多数枚の印刷に用いられる。

【実施例】

【0136】

以下、実施例により、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0137】

1. 平版印刷版原版の作成

(1) 支持体の作成

<アルミニウム板>

Al: 99.5質量%以上、Fe: 0.30質量%、Si: 0.10質量%、Ti: 0.02質量%、Cu: 0.013質量%を含有し、残部は不可避不純物のJIS A1050アルミニウム合金の溶湯に清浄化処理を施し、铸造した。清浄化処理としては、溶湯中の水素等の不要なガスを除去するために脱ガス処理し、更に、セラミックチューブフィルタ処理を行った。铸造法はDC铸造法で行った。凝固した板厚500mmの铸塊の表面を10mm面削し、金属間化合物が粗大化してしまわないように550℃で10時間均質化処理を行った。ついで、400℃で熱間圧延し、連続焼鈍炉中、500℃で60秒間、中間焼鈍した後、冷間圧延を行って、厚さ0.30mmのアルミニウム圧延板とした。圧延ロールの粗さを制御することにより、冷間圧延後の中心線平均粗さR_aを0.2 μ mに制御した。その後、平面性を向上させるためにテンションレベラーにかけた。得られたアルミニウム板を、以下に示す表面処理に供した。

【0138】

まず、アルミニウム板の表面の圧延油を除去するため、10質量%アルミン酸ソーダ水

溶液を用いて50℃で30秒間、脱脂処理を施し、その後、30質量%硝酸水溶液を用いて50℃で30秒間、中和およびスマット除去処理を施した。

ついで、画像記録層と支持体との密着性を良好にし、かつ、非画像部に保水性を与えるため、粗面化処理を施した。具体的には、間接給電セルに供給された、硝酸1質量%および硝酸アルミニウム0.5質量%を含有する水溶液(液温45℃)中を、アルミニウム板のウェブを通過させながら、電流密度 20 A/dm^2 、duty比1:1の交番波形で、アルミニウム板が陽極時の電流量が 240 C/dm^2 となるように電解して、電気化学的粗面化処理を施した。

更に、10質量%水酸化ナトリウム水溶液を用いて35℃で30秒間、エッチング処理を施し、その後、30質量%硫酸水溶液を用いて50℃で30秒間、中和およびスマット除去処理を施した。

【0139】

その後、耐摩耗性、耐薬品性および保水性を向上させるために、陽極酸化処理を施した。具体的には、間接給電セルに供給された、20質量%硫酸水溶液(液温35℃)中を、アルミニウム板のウェブを通過させながら、電流密度 14 A/dm^2 の直流で電解して、 2.5 g/m^2 の陽極酸化皮膜を作成した。

その後、非画像部の親水性を確保するため、1.5質量%3号ケイ酸ソーダ水溶液を用いて70℃で15秒間、シリケート処理を施した。Siの付着量は 10 mg/m^2 であった。その後、水洗して、支持体を得た。得られた支持体の中心線平均粗さ R_a は $0.25\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0140】

(2) 画像記録層の形成

(実施例1)

上記支持体上に、下記組成の画像記録層塗布液(1)をバー塗布した後、80℃、60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量 0.7 g/m^2 の画像記録層を形成して平版印刷版原版1を得た。

【0141】

画像記録層塗布液(1)

・赤外線吸収剤IR-1	0.05g
・ラジカル発生剤OS-6	0.2g
・下記のバインダーポリマー(1) (平均分子量8万)	0.5g
・重合性化合物	1.0g

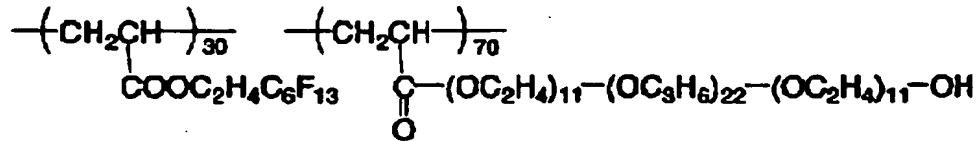
イソシアヌール酸EO変性トリアクリレート

(新中村化学工業(株)製、NKエステルM-315)

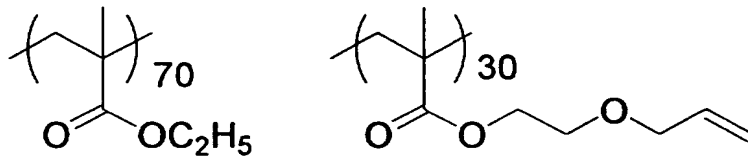
・エマルゲン147(花王(株)製)	0.2g
・下記のフッ素系界面活性剤(1)	0.1g
・メチルエチルケトン	18.0g

【0142】

【化19】



フッ素系界面活性剤 (1)



バインダーポリマー (1)

【0143】

(実施例 2、3)

赤外線吸収剤、ラジカル発生剤を表1のように変更した以外は、実施例1と同様の方法で平版印刷版原版2、3を得た。

【0144】

(実施例 4)

上記支持体に、下記組成の下塗り層塗布液(1)を、液量7.5 ml/m²となるバーを用いて塗布した後、80℃、10秒でオープン乾燥した。その後、実施例3と同様の方法で画像記録層を塗布し、平版印刷版原版4を得た。

【0145】

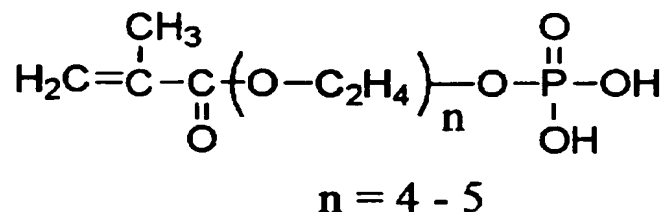
下塗り層塗布液 (1)

・ 水	15 g
・ メタノール	135 g
・ 下記化合物A	0.72 g

【0146】

【化20】

化合物 A



【0147】

(実施例 5)

画像記録層に用いているバインダーポリマー(1)の代わりにアリルメタクリレートとメタクリル酸ナトリウムの共重合体(モル比80:20)を用いた以外は、実施例4と同様の方法で下塗り層、画像記録層を順に塗布し、平版印刷版原版5を得た。

【0148】

(実施例 6)

上記支持体上に、下記組成の画像記録層塗布液 (2) をバー塗布した後、80℃、60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量 0.3 g/m² の画像記録層を形成した。得られた原版の上に、更に下記組成の画像記録層塗布液 (3) を乾燥塗布量 0.4 g/m² となるようにバー塗布して重層化した後、80℃、60秒でオープン乾燥し平版印刷版原版 6 を得た。

【0149】

画像記録層塗布液 (2)

・水	100 g
・下記のマイクロカプセル (1) (固形分換算で)	5 g
・ラジカル発生剤 OS-7	0.5 g
・上記のフッ素系界面活性剤 (1)	0.2 g

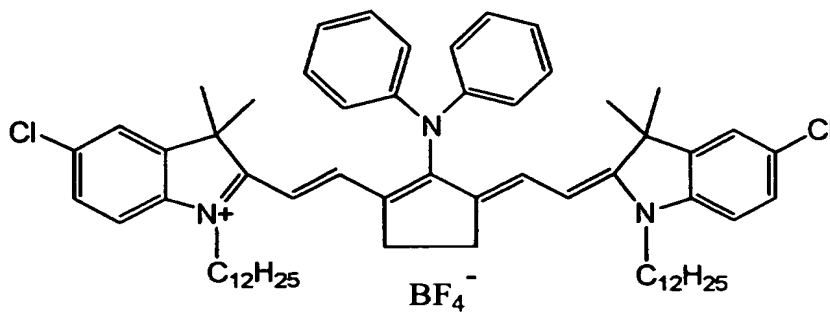
【0150】

(マイクロカプセル (1) の合成)

油相成分として、トリメチロールプロパンとキシレンジイソシアナート付加体 (三井武田ケミカル(株)製、タケネート D-110N) 10 g、ペンタエリスリトールトリアクリレート (日本化薬(株)製、SR444) 3.15 g、下記の赤外線吸収剤 (1) 0.35 g、3-(N,N-ジエチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン (山本化成製 ODB) 1 g、及びパイオニン A-41C (竹本油脂(株)製) 0.1 g を酢酸エチル 17 g に溶解した。水相成分として PVA-205 の 4 質量% 水溶液 40 g を調製した。油相成分及び水相成分を混合し、ホモジナイザーを用いて 12000 rpm で 10 分間乳化した。得られた乳化物を、蒸留水 25 g に添加し、室温で 30 分攪拌後、40℃で 3 時間攪拌した。このようにして得られたマイクロカプセル液 (1) の固形分濃度を、20 質量% になるように蒸留水を用いて希釈した。平均粒径は 0.3 μm であった。

【0151】

【化 21】



赤外線吸収剤 (1)

【0152】

画像記録層塗布液 (3)

・赤外線吸収剤 IR-8	0.05 g
・ラジカル発生剤 OS-7	0.2 g
・バインダーポリマー (1) (平均分子量 8 万)	0.5 g
・重合性化合物	1.0 g
イソシアヌール酸 EO 変性 トリアクリレート (新中村化学工業(株)製、NK エステル M-315)	
・エマルゲン 147 (花王(株)製)	0.2 g
・上記のフッ素系界面活性剤 (1)	0.1 g
・メチルエチルケトン	18.0 g

【0153】

(実施例 7)

上記支持体に、下塗り層塗布液(1)を、液量 7.5 ml/m^2 となるバーを用いて塗布した後、 80°C 、10秒でオープン乾燥した。更にその上に、画像記録層塗布液(2)をバー塗布した後、 80°C 、60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量 0.3 g/m^2 の画像記録層を形成した。更にその上に、画像記録層塗布液(3)を乾燥塗布量 0.4 g/m^2 となるようにバー塗布して重層化した後、 80°C 、60秒でオープン乾燥し平版印刷版原版7を得た。

【0154】

(実施例8、9)

画像記録層塗布液(3)に用いている赤外線吸収剤、ラジカル発生剤を表1のように変更した以外は、実施例7と同様の方法で平版印刷版原版8、9を得た。

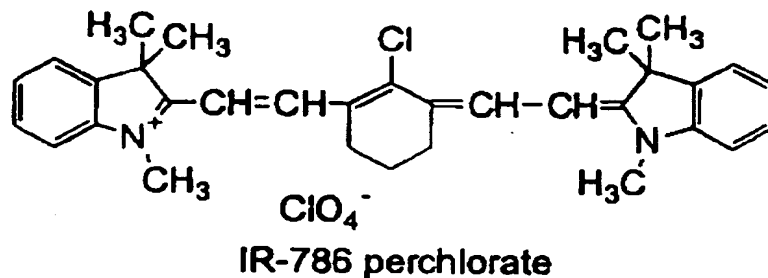
【0155】

(比較例1)

赤外線吸収剤、ラジカル発生剤を表1のように変更した以外は、実施例1と同様の方法で比較用平版印刷版原版1を得た。なおIR-786 perchlorateの酸化電位は 0.49 V vs. SCE であった。

【0156】

【化22】



【0157】

(比較例2)

マイクロカプセル(1)の合成で用いた赤外線吸収剤(1)を除去し、画像記録層(3)で用いている赤外線吸収剤、ラジカル発生剤を表1のように変更した以外は、実施例7と同様の方法で比較用平版印刷版原版2を得た。

【0158】

2. . 露光および印刷

得られた平版印刷版原版を水冷式40W赤外線半導体レーザ搭載のCreo社製Trendsetter 3244 VXにて、出力9W、外面ドラム回転数210rpm、解像度2400dpiの条件で露光した。露光画像には細線チャートを含むようにした。得られた露光済み原版を現像処理することなく、ハイデルベルグ社製印刷機SORMのシリンダーに取り付けた。湿し水(EU-3(富士写真フイルム(株)製エッチ液)/水/イソプロピルアルコール=1/89/10(容量比))とTRANS-G(N)墨インキ(大日本インキ化学工業社製)とを用い、湿し水とインクを供給した後、毎時6000枚の印刷速度で印刷を100枚行った。

【0159】

画像記録層の未露光部の印刷機上での機上現像が完了し、印刷用紙にインキが転写しない状態になるまでに要した印刷用紙の枚数を機上現像性として計測したところ、いずれの平版印刷版原版を用いた場合も、200枚以内で非画像部の汚れのない印刷物が得られた。

【0160】

印刷機上での現像が完了した事を確認した後、更に印刷を続けた。印刷枚数を増やしていくと徐々に画像記録層が磨耗しインキ受容性が低下するため、印刷用紙におけるインキ

濃度が低下した。インキ濃度（反射濃度）が印刷開始時よりも 0.1 低下したときの印刷枚数により、耐刷性を評価した。結果を表 1 に示す。

【0161】

【表 1】

表 1

	赤外線吸収剤	ラジカル発生剤	耐刷性(千枚)
実施例 1	IR-1	OS-6	25
実施例 2	IR-5	OI-5	20
実施例 3	IR-8	OS-7	25
実施例 4	IR-8	OS-7	35
実施例 5	IR-8	OS-7	15
実施例 6	IR-8	OS-7	20
実施例 7	IR-8	OS-7	30
実施例 8	IR-5	OI-5	25
実施例 9	IR-10	OS-4	20
比較例 1	IR-786	OI-5	2
比較例 2	IR-786	OS-4	2

【0162】

表 1 から明らかなように、本発明の平版印刷版原版を用いることにより、耐刷性が極めて優れたものになることが分かる。

【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 コンピューター等のデジタルデータから直接、赤外線を放射するレーザを用いて実用的なエネルギー量で画像記録が可能である平版印刷版原版、および、前記平版印刷版原版を、湿式アルカリ現像処理を行なうことなく、良好な印刷物が多数枚得られる耐刷性に優れた平版印刷版原版の印刷方法を提供することにある。

【解決手段】 支持体上に、(A) 酸化電位が 0.45 V (vs. SCE) 以下である赤外線吸収剤と、(B) ラジカル発生剤と、(C) ラジカル重合性化合物とを含有し、印刷インキ、湿し水またはこれらの両方により除去可能な画像記録層を有する平版印刷版原版、および前記平版印刷版原版を赤外線レーザーで画像様に露光した後、水性成分と油性インクとを供給して印刷することを特徴とする平版印刷方法。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 2002年 6月13日
[変更理由] 識別番号の二重登録による統合
[統合元識別番号] 502199578
住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名 富士写真フィルム株式会社